

SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNG
CIS,TRANS-ISOMERER KUMULENE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Wißmann
aus Berlin

1983



Synthese und spektroskopische Untersuchung

cis,trans-isomerer Kumulene

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Wißmann
aus Berlin

1. Referent: Prof. Dr. D. Rewicki
2. Referent: Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.1983

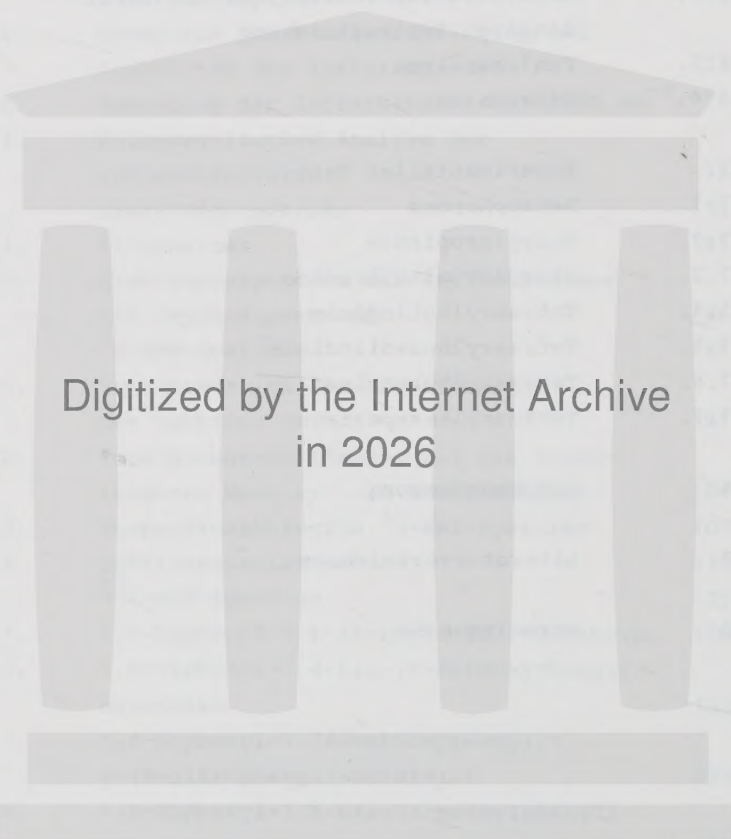
Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	4
3.	Allgemeiner Teil	5
3.1.	NMR-Spektroskopie dynamischer Prozesse	5
3.1.1.	Grundlagen	6
3.1.2.	Linienformanalyse	13
3.1.3.	Näherungsverfahren	19
3.1.3.1.	Linienbreite	19
3.1.3.2.	Intensity Ratio Methode	21
3.1.3.3.	Peak Abstand Methode	22
3.1.3.4.	Koaleszenz	23
3.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	25
3.2.1.	Chemische Verschiebungen	25
3.2.2.	Signalintensitäten	29
4.	Synthesen	33
4.1.	Syntheseplanung	33
4.2.	Butindiole und Hexadiindiole	36
4.2.1.	Stereochemie der Diole	36
4.2.2.	Synthese der Butindiole	37
4.2.3.	Synthese der Hexadiindiole	40
4.3.	Synthese der Butatriene	47
4.4.	Synthese der Hexapentaene	52
5.	Spektroskopische Untersuchungen	59
5.1.	Isomerisierungen und Dimerisierungen	59
5.1.1.	Allgemeines	59

5.1.2.	Umlagerung des 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatriens	63
5.1.3.	Isomerisierung des 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatriens zum Triphenylbenzofulven	68
5.2.	Infrarotspektren	73
5.2.1.	Symmetrie der Kumulenschwingung und Intensität der Infrarotbanden	73
5.2.2.	Bedeutung der Infrarotbande bei 2000 cm^{-1}	75
5.2.3.	Halbquantitative Analyse der Infrarotspektren	78
5.3.	Elektronenspektren	85
5.3.1.	Allgemeines	85
5.3.2.	Elektronenspektren der Arylbutatriene und Arylhexapentaene	86
5.4.	^1H -NMR-Spektren	89
5.4.1.	Interpretation des Aromatenteils der Spektren	97
5.4.2.	Verschiebungsdifferenz der cis,trans-isomeren Methoxy- und Methylgruppen	104
5.4.3.	Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren	107
5.4.4.	Spektrensimulation	115
5.5.	^{13}C -NMR-Spektren	125
5.5.1.	1.4-Diphenyl-1.4-di-tert.butyl-butatrien	126
5.5.2.	1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien	132
5.5.3.	1.4-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-butatrien	138
5.5.4.	1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methylphenyl)-hexapentaen	145
5.5.5.	Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten	148

6.	Bestimmung der Aktivierungsparameter und Diskussion	150
6.1.	Aktivierungsparameter aus dem Arrhenius- und Eyringplot	150
6.2.	Aktivierungsparameter aus der nicht- linearen Eyringgleichung	154
6.3.	Fehleranalyse	156
6.4.	Diskussion	159
7.	Experimenteller Teil	164
7.1.	Benzophenone	166
7.2.	Diarylpropinole	166
7.3.	Diarylpropinolbromide	170
7.4.	Tetraarylbutindiole	172
7.5.	Tetraarylhexadiindiole	176
7.6.	Tetraarylbutatriene	182
7.7.	Tetraarylhexapentaene	187
8.	Zusammenfassung	193
9.	Literaturverzeichnis	197
10.	Formeltabelle	207



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546612_0063

1. Einleitung

Kumulene sind seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt; das erste Butatrien (1.4-Diphenyl-1.4-dibrom-butatrien¹⁾) wurde 1905, das erste Tetraarylbutatrien 1921^{2a)} und das erste Hexapentaen (Tetraphenylhexapentaen³⁾) 1938 hergestellt. In der Folgezeit wurden die Kumulene besonders in den Arbeitsgruppen von R. KUHN, P. CADIOT und W. JASIOBEDSKI untersucht.

Es wurden auch Verbindungen sehr unterschiedlichen Typs, die Butatrien- bzw. Hexapentaenbausteine enthalten, synthetisiert: Bis-Butatriene⁴⁾, Bis-Hexapentaene⁴⁾, Fulvalene (Makrozyklen mit Butatrien- und Hexapentaenbrücken⁵⁾), Übergangsmetallkomplexe⁶⁻⁹⁾, monozyklische Dehydroannulene¹⁰⁾ und in neuester Zeit bizyklische Dehydroannulenoannulene¹¹⁾ (mit aromatischen und antiaromatischen Ringen).

Besonders interessant aber ist die schon von van't HOFF 1875 vorhergesagte Stereochemie der Kumulene: in Kumulenen mit geradzahlgiger Anzahl von Doppelbindungen (Allene, Pentatetraene etc.) liegen die vier Substituenten in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen (Symmetrie D_{2d}), Kumulene mit ungeradzahlgiger Anzahl von Doppelbindungen (Butatriene, Hexapentaene etc.) sind planar (D_{2h}). Bei geeigneter Substitution der Kumulenkette zeigen also Allene, Pentatetraene etc. optische Isomerie und Butatriene, Hexapentaene etc. cis,trans-Isomerie.^x

Die erste Racemattrennung eines Allens gelang 1935¹³⁾, die des bisher einzigen Pentatetraens erst 1977^{14,15)}. Seit

^x Rechnungen von SCHLEYER und POPE ergaben anti van't Hoff Geometrie für 1.1-Dilithiokumulene und 1.1-Cyclodiborankumulene¹²⁾

1954 wurden mehrere cis,trans-isomere Butatriene getrennt¹⁶⁻²³⁾ und einige Butatriene stereospezifisch synthetisiert²⁴⁻²⁶⁾. Eine Trennung cis,trans-isomerer Hexapentaene dagegen scheint wegen der niedrigen Energiebarriere der Isomerisierung nicht möglich zu sein. Die Energiebarriere der Kumulenisomerisierung, einer gehinderten Rotation um das Doppelbindungssystem, ist häufig (und mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen) in Abhängigkeit von der Anzahl der Doppelbindungen für die unsubstituierten Verbindungen berechnet worden²⁷⁻³²⁾. Bis auf die extended Hückel Theorie (R. HOFFMANN²⁷⁾) sagen alle Rechnungen die experimentell belegte monotone (und nicht alternierende) Abnahme der Rotationsbarriere mit der Doppelbindungsanzahl voraus. Für unendlich lange Ketten sollte die Rotationsbarriere nach Hückel- und extended Hückelrechnungen verschwinden²⁸⁾, nach einer semiempirischen Hartree-Fock Rechnung (HF) den Wert 19 kJ mol^{-1} annehmen²⁸⁾. Die ab initio Rechnungen von POPLE²⁹⁾ (STO-3G) für Ethylen, Allen und Butatrien ergaben Barrieren, die mehr als doppelt so hoch wie die experimentell gefundenen sind, die HF-Rechnungen liefern 30 bis 40 kJ mol^{-1} zu große Barrieren²⁸⁾, während die einfachen Hückelrechnungen je nach Wahl des Resonanzintegrals β auch den experimentellen Daten angepaßte Barrieren ergeben²³⁾. Die Ergebnisse von MINDO/3-Rechnungen³²⁾ sind in der Abbildung 1 den experimentellen Aktivierungsenthalpien^{14-16,21,23,33-37)} gegenübergestellt. Bei dem Vergleich von berechneten und experimentellen Daten muß beachtet werden, daß sich die Rechnungen auf unsubstituierte Verbindungen im Gaszustand beziehen; sowohl Substitution der Kumulene als auch das Messen in Lösung erniedrigt die gemessenen gegenüber den berechneten Rotationsbarrieren.

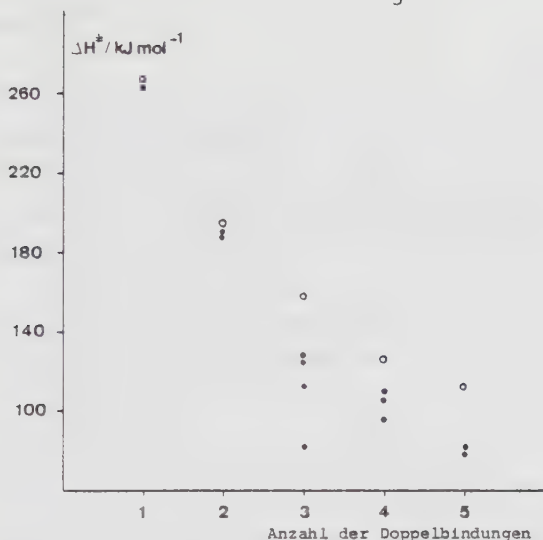


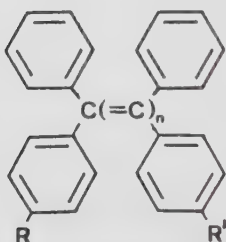
Abbildung 1 Energiebarrieren ($\Delta H^\ddagger$) der gehinderten Rotation um das Doppelbindungssystem von Kumulenen
 o : MINDO/3-Rechnungen, • : experimentelle Werte

Bei Ethylenen, Allenen, Butatrienen und Pentatetraenen, deren Stereoisomere sich präparativ trennen ließen, wurde die Rotationsbarriere aus der Kinetik der Isomerenumwandlung bestimmt. Ohne Isomerentrennung lassen sich die Aktivierungsparameter von Isomerisierungen mit nicht zu hoher Barriere ($<100 \text{ kJ mol}^{-1}$) durch Aufnahme temperaturabhängiger NMR-Spektren (dynamische NMR, DNMR) bestimmen.

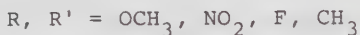
Das geringe experimentelle Material zur cis,trans-Isomerisierung von Kumulenen (zu Beginn unserer Arbeit waren drei Verbindungen, bis heute sind insgesamt erst vier Butatriene und zwei Hexapentaene untersucht worden) gab den Anstoß zur vorliegenden Arbeit. In Fortführung früherer Arbeiten³⁸⁾ ist es also unser Ziel, cis,trans-isomere, tetraarylsubstituierte Butatriene und Hexapentaene spektroskopisch zu untersuchen und insbesondere die Aktivierungsparameter der cis,trans-Isomerisierung mit Hilfe der DNMR-Spektroskopie zu bestimmen.

2. Aufgabenstellung

Nach der Einarbeitung in das Gebiet der NMR-Spektroskopie, insbesondere der ^1H -DNMR-Verfahren, sollen mit Gruppen unterschiedlicher elektronischer Effekte para-disubstituierte cis,trans-isomere Tetraarylbutatriene 6 und -hexapentaene 7 dargestellt werden.



$$n = 3, 5$$



Die Infrarot-, Elektronen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen sollen interpretiert werden. Die Aktivierungsparameter der cis,trans-Isomerisierung der Hexapentaene sollen mit der ^1H -DNMR-Spektroskopie bestimmt und diskutiert werden.

3. Allgemeiner Teil

3.1. NMR-Spektroskopie dynamischer Prozesse

Die magnetische Kernresonanzspektroskopie ist nicht nur die zur Zeit wichtigste Methode in der Chemie zur Strukturaufklärung in Lösung, sondern sie ist ebenfalls hervorragend geeignet zur Untersuchung dynamischer (zeitabhängiger) Phänomene, d.h. zur Bestimmung von Kinetik und von Energiebarrieren inter- und insbesondere intramolekularer Prozesse. Mit der Methode der Linienformanalyse³⁹⁻⁴¹⁾ ist der Bereich mittelschneller Reaktionen mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 10^4 sec^{-1} bis 10^0 sec^{-1} und zugehörigen Energiebarrieren von ca. 20 kJ mol^{-1} bis 100 kJ mol^{-1} zugänglich. Schnellere und langsamere Reaktionen können mit Relaxationszeitmessungen (Puls Experimente)⁴²⁾ verfolgt werden, die langsameren Reaktionen insbesondere mit der 1963 von FORSÉN und HOFFMAN⁴³⁻⁴⁵⁾ entwickelten Doppelresonanztechnik der Sättigungsübertragung (Magnetisierungstransfer), die den zugänglichen Bereich auf Reaktionen mit Energiebarrieren bis ca. 125 kJ mol^{-1} ausdehnt. In neuerer Zeit wurde auch die zweidimensionale NMR-Spektroskopie zur qualitativen Untersuchung von Austauschprozessen eingesetzt⁴⁶⁻⁴⁸⁾. Die Linienformanalyse ist weit verbreitet, ihre Theorie und Rechentchnik sind hoch entwickelt; das Gebiet der Relaxationszeitmessungen und Doppelresonanzexperimente⁴⁹⁾ ist dagegen in schneller Entwicklung. Untersucht wurden bisher außer Protonen- auch ^{13}C -Spektren^{47,48,50)}, dagegen nur selten ^{19}F -Spektren⁵¹⁾. Zur Untersuchung dynamischer Prozesse sind Linienformanalysen auch im Zusammenhang mit Relaxationszeitmessungen und Doppelresonanzexperimenten durchgeführt worden⁵¹⁻⁵⁵⁾, wodurch der Temperaturbereich der Messung vergrößert wird.

3.1.1. Grundlagen

Die Grundlagen der magnetischen Kernresonanzspektroskopie dynamischer Prozesse, kurz dynamische NMR (DNMR)-Spektroskopie, werden im Folgenden dargestellt, soweit es zum Verständnis unserer Untersuchungen nötig ist.

Die zeitliche Änderung der makroskopischen Magnetisierung M einer Vielzahl von Atomkernen in einem Magnetfeld, das sich aus einem statischen Magnetfeld H_0 in z-Richtung und einem rotierenden Magnetfeld H_1 in x- und y-Richtung zusammensetzt, wird durch die Blochschen Gleichungen beschrieben³⁹⁾:

$$\frac{d M_{x'}}{dt} = M_{y'} (\omega_0 - \omega) - \frac{M_{x'}}{T_2}$$

$$\frac{d M_{y'}}{dt} = - M_{x'} (\omega_0 - \omega) + \gamma M_z H_1 - \frac{M_{y'}}{T_2} \quad (1)$$

$$\frac{d M_z}{dt} = - \gamma M_{y'} H_1 - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

x', y', z : Koordinaten im mit ω gleichsinnig mit H_1 rotierenden Koordinatensystem

γ : gyromagnetisches Verhältnis

ω_0 : Resonanzfrequenz

T_1, T_2 : longitudinale bzw. transversale Relaxationszeit

M_0 : Gleichgewichtsmagnetisierung im H_0 -Feld

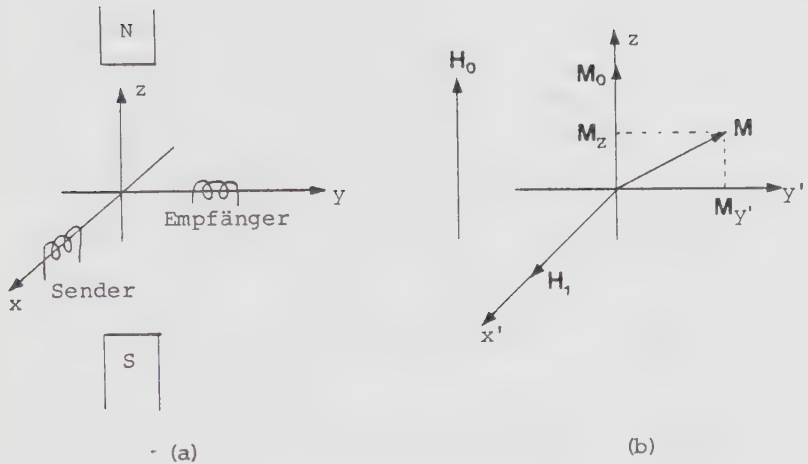


Abbildung 2 NMR-Experiment an einer makroskopischen Probe
(a) NMR-Koordinatensystem (b) Magnetfeld und Magnetvektoren beim NMR-Experiment

Die Relaxationszeiten T_1 und T_2 sind die Zeitkonstanten der Reaktionen erster Ordnung, die nach Durchführung eines NMR-Experimentes den Gleichgewichtszustand wiederherstellen. Die angeregten Atomkerne kehren auf das stabilere Energieniveau zurück, bis die Boltzmannverteilung wieder hergestellt ist und somit baut sich die Magnetisierung in Richtung des stationären H_0 -Feldes (Längsmagnetisierung, daher auch longitudinale Relaxation) bis zum Gleichgewicht wieder auf. Die Zeitkonstante dieses Anstiegs von M_z ist die longitudinale Relaxationszeit T_1 . Bei der longitudinalen Relaxation wird Energie frei, die an die Umgebung (z.B. Lösungsmittelmoleküle, Gitter genannt) abgegeben wird, daher bezeichnet man diese Relaxation auch

als Spin-Gitter-Relaxation. Die angeregten Kerne können ihre Energie durch Wechselwirkung ihrer Magnetvektoren mit fluktuierenden lokalen Feldern, deren Fluktuationsfrequenz in der Nähe ihrer Resonanzfrequenz liegt, abgeben. Die fluktuierenden Felder werden im wesentlichen durch sich bewegende magnetische Dipole (Molekülbewegungen) in der Nähe der Kerne hervorgerufen. Molekülbewegungen, die wesentlich schneller oder langsamer als die Resonanzfrequenz sind, tragen also wenig zur Spin-Gitter-Relaxation bei und ergeben große T_1 -Werte. Nach der Durchführung eines NMR-Experimentes verlieren außerdem die präzedierenden Magnetvektoren der einzelnen Kerne ihre Phasengleichheit, die Quermagnetisierung M_y , geht auf Null zurück (transversale Relaxation, "phase memory time"³⁹). Dieser Vorgang wird im Empfängerteil des NMR-Spektrometers als FID ("free induction decay", Abfall des Kerninduktionsstroms) registriert. Die Fourier-Transformation des FID ($f(t)$) führt zum Kernresonanzspektrum ($f(\nu)$). Die transversale Relaxationszeit T_2 gibt also an, nach welcher Zeit M_y auf $1/e$ seines Anfangswertes gesunken ist. Die transversale Relaxation wird durch die Wechselwirkung der Kernmomente untereinander hervorgerufen und deshalb auch Spin-Spin-Relaxation genannt. Im allgemeinen sind die Ursache der Relaxation Veränderungen der magnetischen Feldstärke am Kernort, die, wie schon oben erwähnt, im wesentlichen durch die sich bewegenden magnetischen Dipole hervorgerufen werden. Je schneller die Molekülbewegung ist, desto besser können sich die Fluktuationen gegenseitig kompensieren. So ergeben sich in Flüssigkeiten und Gasen transversale Relaxationszeiten von 10^{-2} sec bis 10^2 sec, in viskosen Flüssigkeiten liegen die T_2 -Zeiten unter 10^{-2} sec und in Festkörpern im Bereich von 10^{-5} sec. Eine Ursache der Relaxationen, die eine wesentliche Verkürzung der Relaxationszeiten bewirkt, kann auch eine schnelle, rever-

sible Änderung der Resonanzfrequenz der Kerne sein, die durch chemische Austauschprozesse (die Kerne ändern ihre chemische Umgebung) hervorgerufen werden. Auf diesen Vorgang wird später noch eingegangen werden.

Die Spin-Spin-Relaxation ist unabhängig von der Spin-Gitter-Relaxation: die rotierenden Magnetvektoren können ihre Phasengleichheit verlieren, auch wenn ihre Boltzmannverteilung auf die Kernenergiezustände noch nicht wieder hergestellt ist. Die Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z = M_0$ kann jedoch erst erreicht werden, wenn die Quermagnetisierung M_y , Null geworden ist, denn $M_0 = M_y + M_z$. So ist im festen Zustand oder bei Makromolekülen T_1, T_2 , für kleine Moleküle in Lösung aber $T_1 = T_2$. Allgemein gilt also $T_1 \approx T_2$.

Für das NMR-Experiment im CW-Mode (continuous wave) lassen sich die Blochschen Gleichungen leicht lösen. Beim langsamen, adiabatischen Durchfahren der Resonanzstelle ist

$$\frac{dM_x}{dt} = \frac{dM_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0$$

und es stellt sich ein stationärer Zustand ein. Mit diesen Bedingungen können die Lösungen der Blochschen Gleichungen M_x, M_y , und M_z erhalten werden. Dabei ist das Bild der Funktion $M_y = f(\omega_0 - \omega)$ das Absorptionssignal, M_x , liefert das Dispersionspektrum und $M_{x,y}$, das Magnitudenspektrum. Zur Lösung der Blochschen Gleichungen können die Komponenten M_x , und M_y , aber auch vektoriell zu einer komplexen

Magnetisierung $G = M_x + iM_y$, zusammengefaßt werden. Die Gleichung für die $x'y'$ -Magnetisierung ergibt dann für die x' -Komponente den Realteil (das Dispersions-signal) und für die y' -Komponente den Imaginärteil (das Absorptionssignal) der komplexen Magnetisierung G . Für die transversale Magnetisierung M_y , ergibt sich^{57b)}:

$$M_{y'} = \frac{\gamma H_1 M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2)$$

Aus dieser Gleichung, die ja die Linienform des Absorptionssignals beschreibt, kann eine charakteristische Kenngröße des NMR-Signals, die Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$, das ist die Breite des Absorptionssignals in halber Signalthöhe, in Abhängigkeit von der transversalen Relaxation berechnet werden. Für kleinere Störfelder H_1 ist

$$\gamma^2 H_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2 \ll 1$$

und Gleichung (2) vereinfacht sich zu

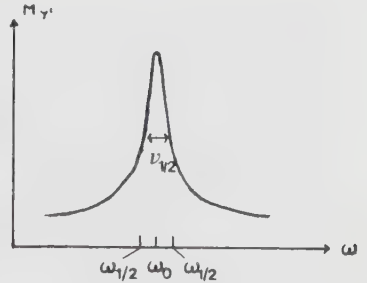
$$M_{y'} = \gamma \frac{H_1 M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (3)$$

An der Resonanzstelle ist $\omega = \omega_0$ und

$$M_{y'}(\omega_0) = \gamma H_1 M_0 T_2 \quad (4)$$

An den Stellen $\omega_{1/2}$ gilt

$$M_Y'(\omega_{1/2}) = \frac{\gamma H_1 M_O T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_{1/2})^2}$$



Das Signal bei $\omega_{1/2}$ hat die halbe Höhe wie das Signal bei ω_0

$$M_Y'(\omega_{1/2}) = 1/2 M_Y'(\omega_0)$$

$$\frac{\gamma H_1 M_O T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega_{1/2})^2} = 1/2 \gamma H_1 M_O T_2$$

Daraus folgt

$$\omega_0 - \omega_{1/2} = \frac{1}{T_2}$$

Die Halbwertsbreite selbst ist $2(\omega_0 - \omega_{1/2})$ und mit $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ ergibt sich in Hz-Einheiten

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (5)$$

Die Linienbreite des NMR-Signals ist also umgekehrt proportional der transversalen Relaxationszeit. In gleicher Weise wirkt die longitudinale Relaxationszeit auf die Linienbreite, wie in einfacher Weise aus der quantenmechanisch begründeten Heisenbergschen Unschärferelation abgeleitet werden kann. Nach Heisenberg ist das Produkt aus der Unbestimmtheit der Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen, $\Delta(\Delta E)$, und der Unbestimmtheit der Lebensdauer des Zustandes nicht kleiner als $h/2\pi$:

$$\Delta(\Delta E) \cdot \Delta t \geq h/2\pi \quad (6)$$

Die maximale Unbestimmtheit der Lebensdauer ist hier die mittlere Lebensdauer τ des Spinzustandes selber. Die mittlere Lebensdauer ist aber auch gleich der longitudinalen Relaxationszeit T_1 . Setzt man in Gleichung (6) also

$\Delta t = T_1$ und $\Delta E = h \cdot \Delta \nu$, so folgt für die Unbestimmtheit der Frequenzdifferenz, also für die Linienbreite $\Delta(\Delta \nu)$

$$\Delta(\Delta \nu) \geq \frac{1}{2\pi T_1} \quad (7)$$

3.1.2. Linienformanalyse

Da, wie schon erwähnt, chemische Austauschprozesse die transversale Relaxationszeit T_2 (und auch die longitudinale Relaxationszeit T_1) verkürzen können, ist schon aus den Gleichungen (5) und (7) der Einfluß der dynamischen Prozesse auf die Linienform qualitativ zu erkennen. Der quantitative Zusammenhang ergibt sich aus den für den chemischen Austausch modifizierten Blochschen Gleichungen. Für den schnellen, reversiblen Austausch (Reaktion erster Ordnung) zweier Kerne A und B



mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_A und k_B müssen in den Blochschen Gleichungen die Übertragung von x'y'-Magnetisierung von Kern A auf Kern B und umgekehrt berücksichtigt werden. Die x'y'-Magnetisierung M_A des Kerns A wird vergrößert durch die hinzukommenden Kerne proportional zu $k_B M_A$. Entsprechendes gilt für Kern B.

Die Lösungen der komplexen Blochschen Gleichungen für die beiden Kerne lassen sich zusammenfassen zur komplexen Gesamtmagnetisierung, die wieder Realteil und Imaginärteil enthält. Diese Gleichung könnte zur Linienformsimulation direkt programmiert werden. Einfacher ist die Trennung von Imaginär- und Realteil und nur der Imaginärteil, der ja die Linienform des Absorptionssignals beschreibt, wird zur Linienformsimulation benutzt. Unter den Voraussetzungen, daß die im Austausch befindlichen Kerne keine Spin-Spin-Kopplungen haben, die Relaxationszeiten T_1 und T_2 unabhängig von der Austauschgeschwindigkeit und voneinander sind, d. h. als konstant angenommen werden, ergibt sich die Linienform $g(\nu)$ (Gleichung 8⁵⁶⁾):

$$g(\nu) = -\gamma_{H_1} M_O \frac{[(1 + \tau(p_B/T_{2A} + p_A/T_{2B})) P + Q R]}{4\pi^2 P^2 + R^2} \quad (8)$$

$$P = \left[0.25 \frac{1}{T_{2A} T_{2B} \pi^2} - \nu^2 + 0.25 \Delta\nu^2 \right] \tau$$

$$+ \left[\frac{p_B}{T_{2A}} + \frac{p_A}{T_{2B}} \right] \frac{1}{4\pi^2}$$

$$Q = [-\nu - 0.5(p_A - p_B) \Delta\nu] \tau$$

$$R = 0.5(p_A - p_B) \Delta\nu - \left[1 + \left(\frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{T_{2B}} \right) \tau \right] \nu$$

$$+ 0.5 \Delta\nu \left(\frac{1}{T_{2A}} - \frac{1}{T_{2B}} \right) \tau$$

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$$

Differenz der Frequenzen ohne
Austausch

$$\tau = \tau_A \cdot p_B = \tau_B \cdot p_A$$

τ : mittlere Lebensdauer des Spinzustandes

p : Population, Molenbrüche der Komponenten A bzw. B

ν : Meßfrequenz, bezogen auf $\frac{\nu_A + \nu_B}{2}$ als Nullpunkt

In dieser Gleichung (8) müssen für die Berechnung der Linienform des NMR-Absorptionssignals zweier im schnellen Gleichgewicht befindlicher Kerne außer der Frequenz ν , der Frequenzdifferenz ohne Austausch $\nu_A - \nu_B$ und den Populationen p auch die transversalen Relaxationszeiten T_2 der beiden Kerne A und B bekannt sein. Entnimmt man der Einfachheit halber die Relaxationszeiten aus den Halbwertsbreiten der Signale ohne Austausch (natürliche Halbwertsbreiten $\nu_{1/2}^0$), vereinfacht sich Gleichung (8). Mit $T_{2A} = T_{2B} = T_2$ und $\nu_{1/2}^0 = 1/\pi T_2 = p_B/T_{2A} + p_A/T_{2B}$ erhält man nach Weglassen des Normierungsfaktors $-\gamma H_1 M_O$ die auch von GÜNTHER^{57a)} angegebene Gleichung (9):

$$g(\nu) = \frac{(1 + \tau \pi \nu_{1/2}^0) P + Q R}{4 \pi^2 P^2 + R^2} \quad (9)$$

$$P = \left[0.25 \nu_{1/2}^0{}^2 - \nu^2 + 0.25 \Delta\nu^2 \right] \tau + \frac{\nu_{1/2}^0}{4 \pi}$$

$$Q = \left[-\nu - 0.5 (p_A - p_B) \Delta\nu \right] \tau$$

$$R = 0.5 (p_A - p_B) \Delta\nu - \nu \left[1 + 2 \pi \tau \nu_{1/2}^0 \right]$$

Für eine qualitative Betrachtung der Änderung der Linienform des NMR-Signals mit der Austauschgeschwindigkeit wird Gleichung (9) vereinfacht.

Die Populationen seien gleich

$$p_A = p_B = 1/2 \text{ und somit}$$

$$\tau_A/2 = \tau_B/2 = \tau$$

und die Linienbreite ohne Austausch $\nu_{1/2}^0$ sei idealisiert Null

$$1/T_{2A} = 1/T_{2B} = 0$$

Damit wird

$$g(\nu) = \frac{P + QR}{4\pi^2 P^2 + R}$$

$$P = (-\nu^2 + 0.25 \Delta\nu^2)\tau$$

$$Q = -\nu\tau \quad ; \quad R = -\nu$$

Die Linienform $g(\nu)$ ergibt sich also zu

$$g(\nu) = \frac{1/4 \tau \Delta\nu^2}{4\pi^2 \tau^2 (1/4 \Delta\nu^2 - \nu^2)^2 + \nu^2} \quad (10)$$

Gleichung (10) wird in der Literatur^{58,59)} auch in anderer Form angegeben. Wird für Gleichung (10) eine Koordinatentransformation durchgeführt, so daß die Frequenz ihren Nullpunkt nicht mehr in der Mitte der Signale ν_A und ν_B hat, sondern die übliche NMR-Frequenzskala benutzt wird, erhält man Gleichung (11)^{58a,59a)}.

$$g(\nu) = \frac{\tau \Delta\nu^2}{(1/2 (\nu_A + \nu_B) - \nu)^2 + 4\pi^2 \tau^2 (\nu_A - \nu)^2 (\nu_B - \nu)^2} \quad (11)$$

$$\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$$

Die Linienform (Gleichung 10 bzw. 11) hängt hier nur noch von der Differenz der chemischen Verschiebungen ohne Austausch $\Delta\nu$ und von der mittleren Lebensdauer des Spinzustandes τ ab. Bei tiefen Temperaturen erfolgt der Austausch langsam, die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs $k = 1/2 \tau$ ist sehr viel kleiner als $\Delta\nu$, Kern A und B geben getrennte Signale der Frequenzen ν_A und ν_B . Bei hohen Temperaturen erfolgt der Austausch schnell, k ist größer als $\Delta\nu$, die Kerne A und B nehmen während des NMR-Experimentes eine mittlere chemische Umgebung wahr und geben nur ein scharfes Signal, bei gleichen Populationen bei der gemittelten Frequenz $(\nu_A + \nu_B)/2$. Im Bereich dazwischen verbreitern sich die Signale mit zunehmender Temperatur bis zum Verschmelzen (Koaleszenz), und bilden bei weiterer Temperaturerhöhung ein immer schärfer werdendes Signal ("exchange narrowing", Austauschverschärfung). Qualitativ ist die Linienformänderung in Abhängigkeit von der Temperatur für den AB Austausch in der Abbildung 3 dargestellt.

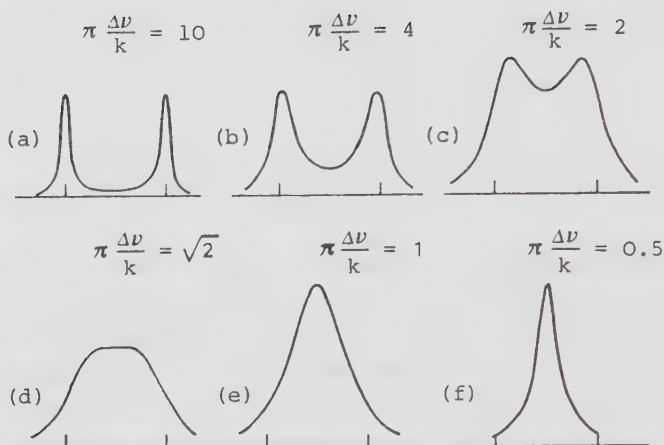


Abbildung 3 Änderung der NMR-Linienform mit zunehmender Geschwindigkeit des Austauschprozesses $A \rightleftharpoons B$ (Intensitäten sind nicht in vergleichbarem Maßstab)
a-c: langsamer Austausch d: Koaleszenz
e-f: schneller Austausch
(nach POPLE, SCHNEIDER, BERNSTEIN^{58b})

Die Linienformsimulation der ^1H -NMR-Spektren der Hexapentaene 7a und 7d wurde mit dem auf Gleichung (9) basierenden, von H. BAUER⁹⁵⁾ geschriebenen FORTRAN-Programm DNMRZ durchgeführt. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgt nach dem "trial und error"-Verfahren. Es wird von einem Schätzwert der Größe τ ausgegangen, danach wird nach Gleichung (9) mit einem Computer die Linienform berechnet und gezeichnet, theoretisches und experimentelles Spektrum werden verglichen und die Größe τ so lange verändert, bis berechnetes und experimentelles Spektrum möglichst genau übereinstimmen. Diese optimale An-

passung kann natürlich auch in geeigneten Analyseprogrammen durch den Computer iterativ durchgeführt werden. Das neueste, auch auf komplizierte Austauschphänomene anwendbare Analyseprogramm ist das von G. BINSCH und D.S. STEPHENSON entwickelte Programm DNMR⁶⁰⁾. Voraussetzung für die Anwendung solcher Programme ist allerdings, daß das Spektrum digitalisiert vorliegt. Die Gewinnung digitalisierter Spektren war aber während der Anfertigung dieser Arbeit nicht realisierbar. Deshalb wurde das oben beschriebene "trial and error" Verfahren benutzt.

3.1.3. Näherungsverfahren

Obwohl durch die zunehmende Verfügbarkeit von Computern komplette Linienformanalysen in der dynamischen NMR-Spektroskopie schon weit verbreitet sind, werden auch in neuerer Zeit⁶¹⁾ noch Näherungsverfahren entwickelt, die eine einfachere NMR-Spektrenauswertung ermöglichen. Vier gängige Methoden und ihre Geltung für verschiedene Temperaturbereiche werden hier vorgestellt.^x (Im Folgenden gilt immer die Voraussetzung $p_A = p_B = 0.5$).

3.1.3.1. Linienbreite

Longitudinale und transversale Relaxationszeit, die direkt durch Austauschprozesse verkürzt werden können, verhalten sich umgekehrt proportional zur Linienbreite (s.S.11).

^xIn der angegebenen Literatur tauchen einander entsprechende Gleichungen häufig in unterschiedlicher Formulierung mit unterschiedlicher Nomenklatur auf; dieses Kapitel soll auch den Zugang zur Literatur, insbesondere zu dem Artikel über den systematischen Fehler von Näherungsgleichungen von GUTOWSKY et al.⁶²⁾, erleichtern.

Im Bereich des langsamen Austausches ($k \ll \Delta\nu$) ist

$$\frac{1}{T_2(\text{exp})} = \frac{1}{T_2^0} + \frac{1}{\tau}$$

$T_2(\text{exp})$: beobachtete Relaxationszeit
 T_2^0 : Relaxationszeit ohne Austausch
 τ : mittlere Lebensdauer des Spinzustandes

und damit die Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^0} + \frac{1}{\pi \tau}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Prozeß $A \rightarrow B$ läßt sich damit abschätzen zu

$$k = \frac{1}{\tau_A} = \pi (\nu_{1/2} - \nu_{1/2}^0) \quad (12)$$

$\nu_{1/2}^0$: Halbwertsbreite ohne Austausch

Im Bereich des schnellen Austausches dicht unterhalb bis weit oberhalb der Koaleszenz gilt^{56b, 62a)} :

$$k = \frac{\pi \Delta\nu^2 (\nu_{1/2}^0 + \nu_{1/2} \sqrt{1 + 2 (\nu_{1/2} / \Delta\nu)^2 - (\nu_{1/2} / \Delta\nu)^4})}{2 (\nu_{1/2}^2 - \nu_{1/2}^0{}^2)} \quad (13)$$

Im Bereich dicht unterhalb bis dicht oberhalb der Koaleszenz ist $\nu_{1/2} \gg \nu_{1/2}^0$ und aus Gleichung (13) folgt Gleichung (14)^{56c, 62b)} :

$$k = \frac{1}{2} \pi \sqrt{\frac{\Delta\nu^4}{\nu_{1/2}^2} + 2 \Delta\nu^2 - \nu_{1/2}^2} \quad (14)$$

Im Bereich weit oberhalb der Koaleszenz erhält man ein scharfes Signal, die Halbwertsbreite ist also viel kleiner als die Differenz der chemischen Verschiebungen ohne Austausch. Aus (13) folgt also mit $\nu_{1/2} \ll \Delta\nu$ Gleichung (15)^{56d,62c}

$$k = \frac{\pi \Delta\nu^2}{2 (\nu_{1/2} - \nu_{1/2}^0)} \quad (15)$$

3.1.3.2. Intensitätsverhältnis zwischen Peakmaximum und zentralem Minimum des NMR-Signals (Intensity Ratio Methode)

Im Bereich unterhalb der Koaleszenz wurde für mittelschnelle Reaktionen ($k/\Delta\nu \gtrsim 0.5$) Gleichung (16) angegeben^{62d,63)}

$$k = \frac{1}{2\tau} = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}} \left[r + (r^2 - r)^{1/2} \right]^{-1/2} \quad (16)$$

$$r = \frac{\text{Intensitätsmaximum}}{\text{Intensität des zentralen Minimums}}$$

Eine weitere, verbesserte Gleichung (New Intensity Ratio Methode, NIR) mit erweitertem Anwendungsbereich ist entwickelt worden⁶⁴⁾. In neuester Zeit wurden analytische Lösungen von Linienformgleichungen, die r als charakteristische Größe enthalten, zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich unterhalb der Koaleszenz bis zu Werten von $r \leq 10$ gegeben (Exact Intensity Ratio Methode, EIR)⁶¹⁾.

Für die Koaleszenz folgt aus Gleichung (16) mit $r = 1$

$$k = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}} \quad (17)$$

derselbe Ausdruck, der auch aus der Peak Abstand Methode gewonnen wird.

3.1.3.3. Peak Abstand Methode

Für den Bereich unterhalb der Koaleszenz kann aus der Frequenzdifferenz der Peakmaxima, die ja mit steigender Temperatur geringer wird, die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden.

Setzt man die erste Ableitung der Linienformfunktion (10) gleich Null, erhält man die zwei Maxima und das Minimum. Die Differenz der zwei Maxima ist der peak Abstand

$$\Delta\nu_{\max} = \Delta\nu \sqrt{1 - \frac{1}{2 \pi^2 \tau^2 \Delta\nu^2}} \quad (18)$$

Gleichung (18) läßt sich nach τ auflösen und man erhält für $k = 1/2\tau$ Gleichung (19)^{62e)}

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{\Delta\nu^2 - \Delta\nu_{\max}^2} \quad (19)$$

Wird Gleichung (19) im Bereich unterhalb der Koaleszenz für mittelschnelle Prozesse ($2.22 \geq k/\Delta\nu \geq 0.2$) angewendet, sollte der Fehler kleiner als 10 % sein⁶²⁾.

3.1.3.4. Koaleszenz

Für den klassischen AB-Austausch ohne Kopplungen wird aus der allgemeinen Gleichung (9) für gleiche Besetzungswahrscheinlichkeiten der Positionen A und B ($p_A = p_B = 0.5$) über die Gleichung (18) bzw. (19) eine sehr einfache, nur am Koaleszenzpunkt gültige ($\Delta\nu_{\max} = 0$) Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Differenz der chemischen Verschiebungen ohne Austausch $\Delta\nu$ erhalten:

$$k_{\text{koal.}} = \frac{1}{2\tau} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu \quad (17)$$

ein Ergebnis, das sich auch aus der Intensity Ratio Methode ergibt.

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung^{65a)} läßt sich aus Gleichung (17) die Energiebarriere $\Delta G^\ddagger$ in cal mol^{-1} (freie Reaktionsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur) berechnen:

$$\Delta G^\ddagger = 4.57 T_C \left(9.97 + \lg \frac{T_C}{\Delta\nu} \right) \quad (20)$$

T_C : Koaleszenztemperatur (K)

Aus der Messung der Koaleszenztemperatur kann also nur die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^\ddagger$, nicht die Enthalpie $\Delta H^\ddagger$ und die Entropie $\Delta S^\ddagger$ berechnet werden. Ist aber die Koaleszenz für verschiedene Kerne, z.B. ^{13}C und ^1H meßbar und unterschiedlich, kann auch die Enthalpie und die Entropie (temperaturunabhängig angenommen), berechnet werden⁶⁶⁾:

$$\frac{\Delta G^\ddagger(^{13}\text{C}) - \Delta G^\ddagger(^1\text{H})}{\Delta T_C} = - \Delta S^\ddagger \quad (21)$$

und die Auftragung $\lg(k/T_C)$ über $1/T$ gibt als Steigung $\Delta H^\ddagger$.

Gleichung (20) wurde auch von uns zur Berechnung von $\Delta G^\ddagger$ -Werten benutzt, die erhaltenen Werte der Energiebarrieren stimmen mit den aus der Linienformanalyse gewonnenen innerhalb von $\pm 1\%$ überein.

3.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

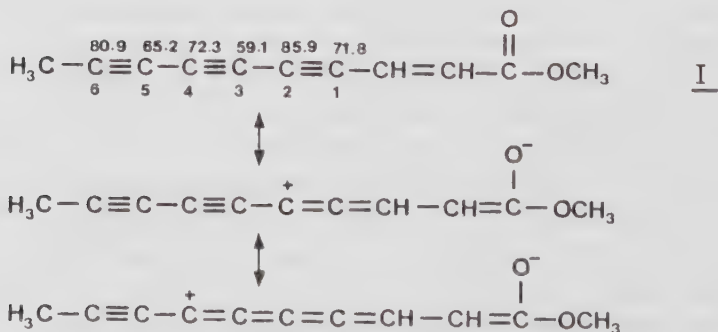
3.2.1. Chemische Verschiebungen

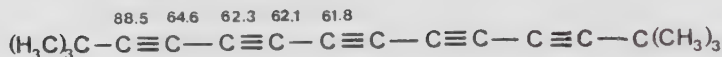
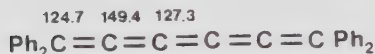
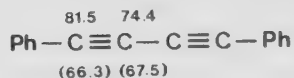
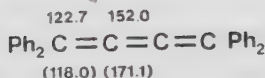
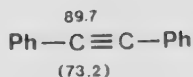
In der ^1H -NMR-Spektroskopie erstreckt sich der Bereich der chemischen Verschiebung über etwa 10 ppm, in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie dagegen über etwa 240 ppm, wenn man Extremfälle außer Betracht läßt. Wegen des unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisses für Kohlenstoff und Proton ist diese Differenz im Frequenzmaßstab geringer, der Bereich der ^{13}C -Resonanzen ist aber immer noch sechs mal so groß wie der der Protonenresonanzen. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie sollte also schon aus diesem Grund differenziertere Aussagen über die untersuchten Verbindungen erlauben, wobei besonders der Zusammenhang zwischen Ladungsdichte und chemischer Verschiebung interessant ist. Eine Maßzahl für die chemische Verschiebung ist die magnetische Abschirmungskonstante σ , die sich aus mindestens drei Anteilen zusammensetzt, dem diamagnetischen Anteil σ_d , dem paramagnetischen Anteil σ_p und einem Anteil, der den Einfluß der Nachbaratome beschreibt. Die diamagnetische Abschirmung wird dadurch hervorgerufen, daß das äußere Magnetfeld die Rotation von Elektronen um den Kern bewirkt und damit ein dem äußeren Magnetfeld entgegengesetztes lokales Feld induziert. Dies führt zu einer Hochfeldverschiebung des NMR-Signals. σ_p berücksichtigt die Hinderung dieser Rotation von Elektronen bzw. die Störung der sphärischen Geometrie (u.a. durch andere Kerne), was eine Signalverschiebung nach tiefem Feld bewirkt. σ_p ist dann besonders groß, wenn durch das äußere Magnetfeld eine Elektronenanregung von einem besetzten in ein nicht besetztes Orbital möglich ist, σ_p ist der Elektronenanregungsenergie (meßbar durch Photoelektronenspektroskopie) umgekehrt proportional.

Deshalb ist für Protonen vor allem der diamagnetische Anteil der Abschirmungskonstante wirksam und die chemische Verschiebung läßt sich eindeutig mit der Ladungsdichte am Proton korrelieren. Für Kohlenstoff (und auch Fluor) ist dagegen der paramagnetische Anteil bestimmend, eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und Ladungsdichte ist nur innerhalb einer Verbindungsklasse möglich (eine Übersicht dazu gibt BAUER⁶⁷⁾).

Mesomere Substituenteneinflüsse lassen sich dagegen gut an ¹³C-chemischen Verschiebungen erkennen. So tritt im Anisol in ortho- und para-Position eine Hochfeldverschiebung von 15 ppm bzw. 7.8 ppm relativ zu Benzol auf, während die meta-Position fast unverändert ist. Diese mesomeren Einflüsse auf die Ladungsdichte und damit auf die ¹³C-Resonanzen finden sich auch bei Polyinen und Kumulenen.

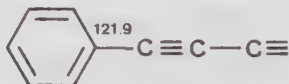
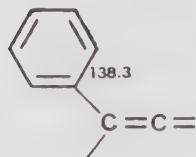
So ist der positivierende Einfluß der Estergruppe auf die C-Atome 2, 4 und 6 in dem unsymmetrisch substituierten Triin I auch an den ¹³C-chemischen Verschiebungen zu sehen⁶⁸⁾ (Polyin-C : 60-65 ppm):





Es zeigt sich, daß bei Polyinen die ^{13}C -Resonanzen in der Kette von außen nach innen kontinuierlich nach höherem Feld verschoben werden (wegen der zunehmenden Abschirmung durch die Dreifachbindungen). Bei den Kumulenen dagegen ändert sich die Signallage alternierend; das äußere C-Atom (sp^2) hat die normale Doppelbindungsresonanz (Ethylen: 122.1 ppm), das nächst innere C-Atom (sp) erscheint jedoch bei sehr tiefem Feld. Dieser Unterschied wird von CNDO/2-Rechnungen⁷⁰⁾ nicht erfaßt; die Rechnungen ergaben sehr ähnliche Ladungsdichten des C-2-Atoms im Butadiin und in den Kumulenen Butatrien und Hexapentaen.

Der Unterschied zwischen Kumulen- und Acetylsystem wirkt sich aber sogar auf die Signallage des Phenyl- C_1 -Atoms aus⁷⁰⁾ (Benzol: 128.3 ppm):



Der partielle Dreifachbindungscharakter zwischen den C-Atomen 2, 3 (und 4, 5) der Kumulenkette, der auch aus

Röntgenuntersuchungen^{71,72)} gefolgert werden kann, läßt sich also aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen nicht entnehmen.

3.2.2. Signalintensitäten

Neben den chemischen Verschiebungen und den ^{13}C - ^1H -Kopplungen dienen die Signalintensitäten zur Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren unserer Kumulene. Während die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 für Protonen bis etwa 30 sec betragen, können sie für Kohlenstoffatome mehrere Minuten dauern. Bei einer zu kurzen Wartezeit (delay) zwischen den NMR-Pulsen können langsam relaxierende Kerne zwischen den Pulsen nicht ihre Gleichgewichtsmagnetisierung erreichen und geben deshalb ein NMR-Signal geringerer Intensität. Relaxation ist dann möglich, wenn die Fluktuationsfrequenz lokaler Felder im Bereich der Resonanzfrequenz liegt. Die Fluktuationsfrequenz hängt aber von der Bewegungsfrequenz (Beweglichkeit) des Moleküls ab. Ein Maß für die Beweglichkeit ist die auf 2π bezogene durchschnittliche Zeit zwischen zwei Molekülreorientierungen, die effektive molekulare Korrelationszeit τ_c . Der Zusammenhang zwischen τ_c und T_1 ist in der Abbildung 4 dargestellt⁷³⁾.

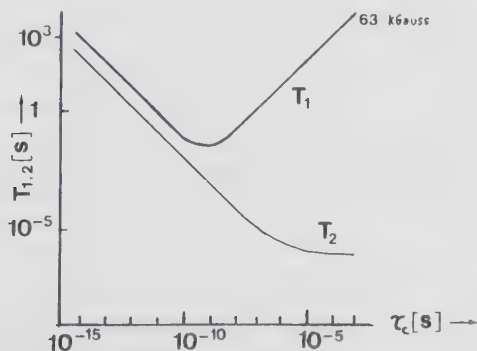


Abbildung 4 Zusammenhang zwischen T_1 , T_2 und τ_c (nach BREITMAIER, SPOHN¹, BERGER⁷³⁾)

Nur für sehr große Moleküle (Polymere) gilt der rechte Ast in der Abbildung 4. Für kleine bis mittelgroße Moleküle mit $\tau_c \ll 10^{-9}$ sec ist die dipolare Relaxationszeit (Relaxation durch Wechselwirkung der lokalen Felder benachbarter Kernspins) umgekehrt proportional (und damit die Signalintensität proportional) der Korrelationszeit und der Anzahl direkt gebundener Protonen.

Bei anisotropen Molekülbewegungen hängt die dipolare Relaxationszeit der C-Atome auch von ihrer Position relativ zu den Vorzugsrichtungen der Molekülrotationen ab.

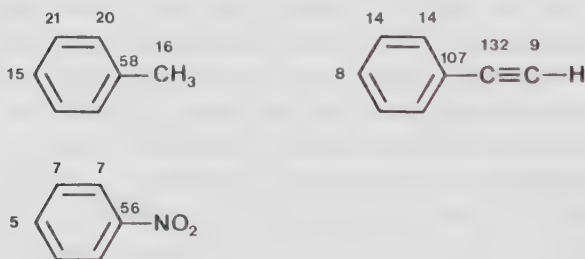


Abbildung 5 T_1 -Werte (sec) der C-Atome von Toluol, Nitrobenzol und Phenylacetylen (T_1 für Benzol: 29 sec)⁷³⁾

In Benzolderivaten (Abbildung 5) bewirkt die Rotation um die Längsachse des Moleküls nur für ortho- und meta-C-Atome fluktuierende lokale Felder, nicht für die para-Position, diese Rotation ist aber zu schnell für eine wirksame Relaxation. Die wesentlich langsameren Rotationen des Moleküls senkrecht zur Vorzugsachse bewirken fluktuierende

lokale Felder besonders an der para-Position; sie sind noch schnell genug für eine wirksame Relaxation, so daß die T_1 -Werte in der Reihenfolge C-4, C-3/2, C-1 zunehmen.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Signalintensität hat auch der Kern-Overhauser-Effekt (NOE). Ist ein ^{13}C -Kern direkt mit einem Proton verbunden, so wird die Relaxation des ^{13}C -Kerns im wesentlichen durch die dipolare Kopplung mit dem Proton hervorgerufen. Bei Einstrahlung eines Störfeldes im Protonenbereich (Protonen-Rausch-Entkopplung) wird die Boltzmann-Verteilung der Energieniveaus des ^{13}C -Kerns gestört und die Niveaus niedriger Energie werden stärker besetzt, was zu einer Intensitätssteigerung (NOE) des ^{13}C -Signals um den Faktor drei (maximal) führt. Der NOE tritt also bei Protonen entkoppelten ^{13}C -Spektren, $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ und bei gated decoupled^x ^{13}C -Spektren auf.

Insgesamt ergibt sich zur Interpretation der Kumulenspektren mit Hilfe der Signalintensitäten:

- 1) Vom primären zum quartären C-Atom nimmt die Relaxationszeit T_1 zu (Abnahme der Anzahl der direkt gebundenen Protonen), d.h. bei kurzem delay nimmt die Signalintensität vom primären zum quartären C-Atom ab.
- 2) Bei den sehr beweglichen Methyl- und Methoxygruppen ist neben dem dipolaren auch der weniger effektive Spin-Rotation Relaxationsmechanismus (fluktuierende lokale Magnetfelder durch die Mitbewegung der Bindungselektronen) wirksam, was längere Relaxationszeiten und eine Abnahme

^x Das die Protonen entkoppelnde und den NOE aufbauende Störfeld wird während der Aquisitionszeit des ^{13}C -Spektrums nicht eingeschaltet, sondern nur in der Wartezeit zwischen zwei ^{13}C -NMR-Pulsen. So ergibt sich ein Protonen gekoppeltes ^{13}C -Spektrum mit der Intensitätsverstärkung durch den nur langsam abklingenden NOE.

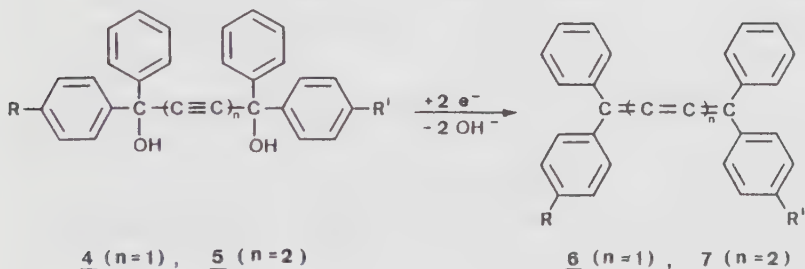
des NOE (der auf dem dipolaren Relaxationsmechanismus beruht) bewirkt. Die Signale werden also relativ intensitätsschwach (vergleicht man die durch die Anzahl der direkt gebundenen Protonen dividierten Intensitäten).

- 3) Falls die Differenz der Relaxationszeiten zwischen para- und ortho/meta-C-Atomen in Phenylringen nicht zu groß wird, ist die Signalintensität der para-C-Atome etwa halb so groß wie die der meta- und ortho-C-Atome, weil in unseren Verbindungen jeweils zwei äquivalente meta- und ortho-Positionen vorhanden sind.
- 4) Für die C-Atome der Kumulenkette bewirken nur Molekülrotationen senkrecht zu der Rotationsvorauszugsrichtung (Längsrichtung der Kette) fluktuierende lokale Felder. Es ist ohne weiteres nicht abzuschätzen, ob diese Rotationen noch schnell genug sind, um wirksam zur Relaxation beizutragen. In unseren Kumulen ist die Signalintensität der Kettenkohlenstoffatome wenig geringer als die der anderen quartären Kohlenstoffatome.
- 5) Unterschiedliche Relaxationszeiten der einzelnen C-Atome sollten nur in Spektren, die mit relativ kurzem delay (- 5 sec) aufgenommen werden, zu Intensitätsunterschieden der Signale führen. Werden die Spektren mit langem delay aufgenommen, sollten Intensitätsunterschiede nur durch den NOE hervorgerufen werden.

4. Synthesen

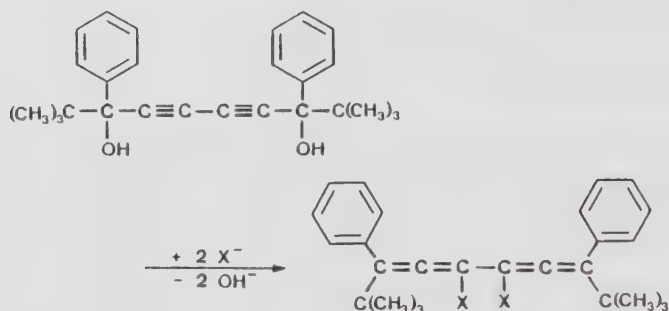
4.1. Syntheseplanung

Von den zahlreichen Synthesewegen für arylsubstituierte Butatriene und Hexapentaene⁷⁴⁻⁷⁶⁾ wurden im Rahmen dieser Arbeit die Reduktion von 2-Butin-1.4-diolen (4) bzw. von 2.4-Hexadiin-1.6-diolen (5) verwendet und die Selbstkondensation von Diarylpropinolen nach CADIOT⁷⁷⁾ versucht. Die Diole wurden mit Phosphortribromid in Pyridin in der Kälte, Zinn(II)chlorid oder Kaliumjodid in Schwefelsäure reduziert:



Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Halogenierung von Diolen mit anschließender Reduktion zu den Kumulenen. Die Halogenierung der Diole mit Phosphortribromid in siedendem Benzol sowie mit Jodwasserstoff in Benzol (mit dem Phasentransferkatalysator Tetraethylbenzylammoniumchlorid) haben wir für das alkyl-aryl-substituierte Diol 1.6-Di-tert.butyl-1.6-diphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) durchgeführt und in geringen Ausbeuten die spektroskopisch gesicherten, analysenreinen Diallenhalogenide 1.6-Di-tert.butyl-1.6-diphenyl-3.4-dibrom-hexatetraen

und das entsprechende Dijodid erhalten^{38,82)}:



Die Reduktion der Halogenide mit Zink in Acetonitril zu dem entsprechenden Hexapentaen gelang jedoch nicht. Deshalb wurde diese Synthese für die arylsubstituierten Kumulene nicht versucht.

Insgesamt ergibt sich der in der Abbildung 6 dargestellte Synthesepplan.

Unsymmetrische Diole 4 und 5 können nur auf den Wegen 2 bzw. 3 synthetisiert werden. Alle Schritte dieser Synthesewege ließen sich so optimieren, daß diese beiden mehrstufigen Reaktionsfolgen den einstufigen Synthesen 1 bzw. 4, die nur mit geringeren Ausbeuten und schwierigen chromatographischen Trennungen ablaufen, eindeutig überlegen sind. Deshalb wurden auch symmetrische Diole auf den Wegen 2 und 3 synthetisiert.

Der kritische Punkt der Kumulensynthese nach dem angegebenen Synthesepplan ist der letzte Schritt, die Reduktion des Diols zum Kumulen. Während bei den Butatrienen noch Ausbeuten um 25 % erreicht wurden, ließen sich die Hexapentaene in der für die spektroskopischen Untersuchungen

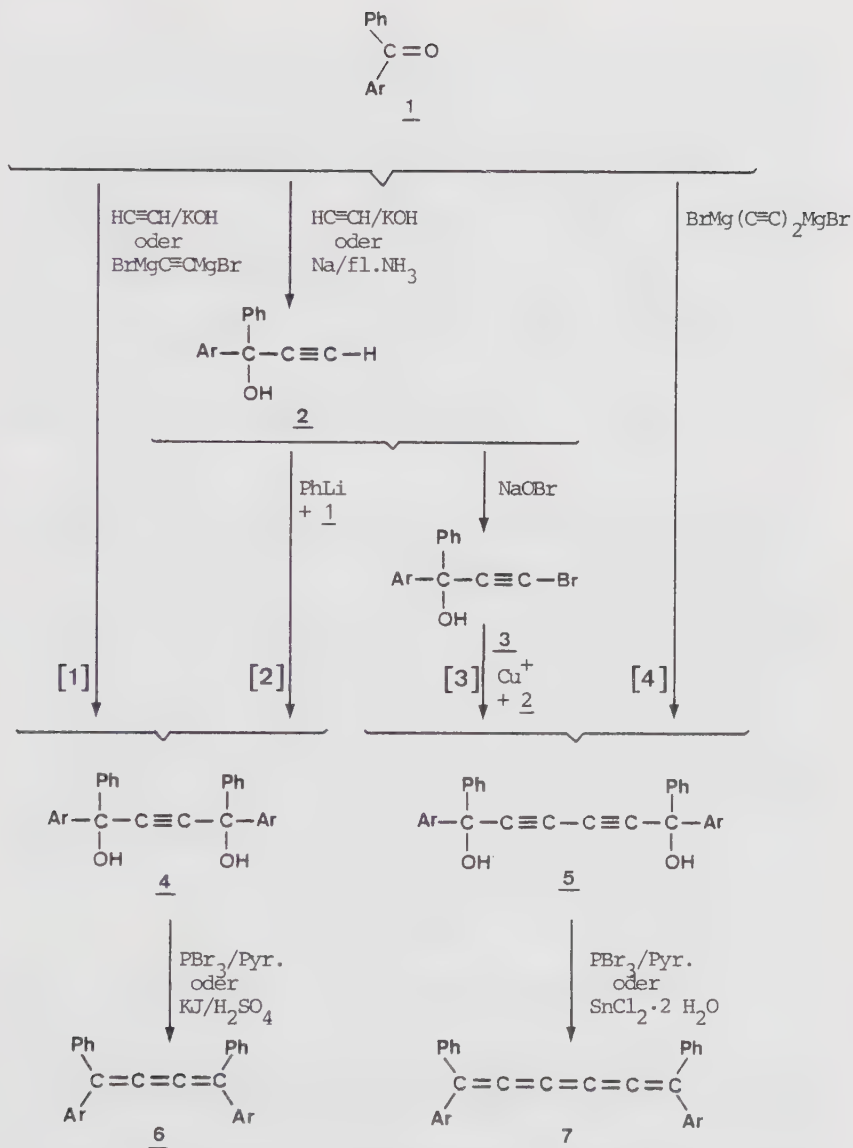


Abbildung 6 Syntheseplan

nötigen Reinheit trotz sorgfältigster Optimierungs-
bemühungen nur in geringeren Ausbeuten erhalten. Deshalb
wurde nach alternativen Synthesekonzepten für die Hexa-
pentaene gesucht, die nicht die Reduktionsstufe vom Diol
zum Kumulen enthalten. Eine ältere Methode⁷⁷⁾, die von
den Propinolen 2 durch alkalische Kondensation in geringen
Ausbeuten direkt zu Gemischen der Hexapentaene 7 führen
soll, konnte für unsere Verbindungen auch mit Einsatz von
Kronenether nicht verifiziert werden. Während für Aryl-
butatriene noch einige neuere Synthesen, die über Carbene^{25,83)}
bzw. Dichlorcyclobutane⁸⁴⁾ laufen, bekannt sind, ist für
Arylhexapentaene kein neuer Syntheseweg entwickelt worden.

Trotz der in letzter Zeit großen Zahl von Synthesen mit
Phosphacumulenylden⁸⁵⁾ scheinen Hexapentaene auf diesem
Weg nicht zugänglich zu sein. Es sind bisher nur einige
über Wittig-Reaktionen hergestellte Arylbutatriene
beschrieben worden^{86,87)}. Z.B. liefert das Phosphacumulenyld
3.3-Diphenyl-propadienylden-triphenyl-phosphoran mit
aromatischen Aldehyden 1.1-Diphenyl-4-aryl-butatriene;
bei der Reaktion mit Diphenylketen ist jedoch nur ein
Dimeres des erwarteten Tetraphenylpentatetraen isoliert
worden⁸⁶⁾.

4.2. Butindiole und Hexadiindiole

4.2.1. Stereochemie der Diole

Die Diole 4 und 5 können in zwei diastereomeren Formen
(Meso- und Racemform) existieren. OJIMA, KATAKAMI,
NAKAMINAMI und NAKAGAWA^{10a)} trennten die zwei Diastereomeren
eines zyklischen alkylsubstituierten Hexadiindols durch

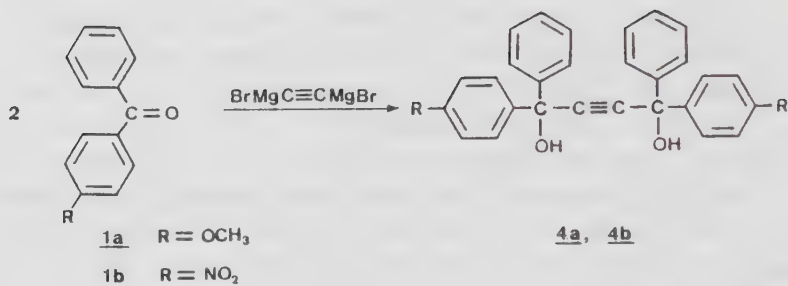
Chromatographie. Bei der Reduktion der Meso- und Racemform und des Racemats wurde in jeweils gleicher Ausbeute das Hexapentaen erhalten (als zyklische Verbindung ist nur die cis-Form existent). SIMAMURA⁸⁸⁾ trennte die Meso- und Racemform des 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methylphenyl)-butindiol und des 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-chlorphenyl)-butindiol durch fraktionierte Kristallisation. Bei der Reduktion der Meso- und der Racemform erhielt er in gleicher Ausbeute jeweils identische Gemische der cis,trans-isomeren Butatriene, d.h. die Reaktion verläuft, wie bei planaren Zwischenstufen zu erwarten, nicht stereoselektiv.

Die von uns dargestellten arylsubstituierten Diole wurden deshalb in der stereochemischen Zusammensetzung eingesetzt, in der sie erhalten wurden und ihre Stereochemie wurde nicht genau analysiert. Das Hexadiindiol 5a, das ein großes Schmelzintervall hat, besteht aus zwei dünn-schichtchromatographisch unterscheidbaren Substanzen und zeigt im NMR-Spektrum Protonensignale isomerer Moleküle. Das Butindiol 4b hat ein großes Schmelzintervall und das Butindiol 4c läßt sich in zwei unterschiedlich schmelzenden Fraktionen kristallisieren, die jedoch dünn-schichtchromatographisch identisch sind. Beide Diole jedoch, wie auch alle weiteren Diole, zeigen im NMR-Spektrum keine diastereotopen Protonen.

4.2.2. Synthese der Butindiole

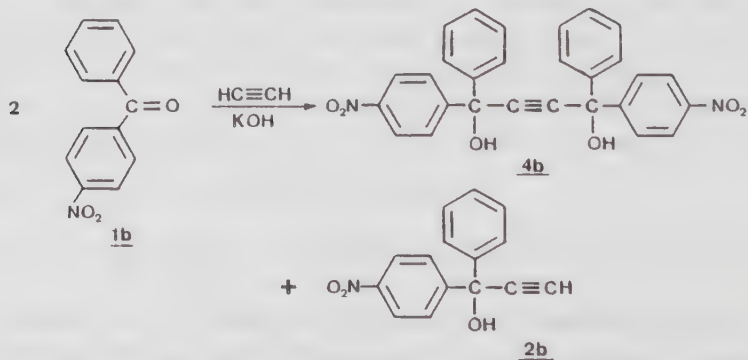
Von vier möglichen Synthesen für symmetrisch substituierte Butindiole 4 ($R = R'$) erwiesen sich drei als erfolgreich.

(1) Die entsprechend substituierten Benzophenone 1 werden mit Acetylenbismagnesiumbromid umgesetzt:



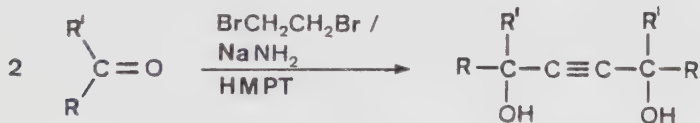
Die Diole werden in Ausbeuten von 13 % (4a) bzw. 19 % (4b) erhalten. Die Ausbeute dieser Reaktion ließ sich auch durch Wechsel des Lösungsmittels (Tetrahydrofuran statt Ether), Eintropfen der Acetylenbisgrignardlösung in die Benzophenonlösung (inverser Grignard) und Variation von Temperatur und Acetylenkonzentration nicht steigern.

(2) Das Benzophenon 1b wird mit Acetylen und Kaliumhydroxid in Dimethylformamid umgesetzt:



Das Diol 4b entsteht als Nebenprodukt in 12%iger Ausbeute; Hauptprodukt ist das für die Synthese von Hexadiindiolen nötige Propinol 2b (83 % Ausbeute). Diese Reaktion wurde für das Propinol optimiert³⁸⁾. Durch Variieren der Reaktionsbedingungen (höhere Temperatur und geringere Acetylenkonzentration) würden sich die Ausbeuteverhältnisse deutlich zu Gunsten des Diols verändern lassen. Auch unter den hier angewendeten Bedingungen stellt diese Reaktion jedoch die beste Synthemöglichkeit für das Diol 4b dar, sie versagt aber bei den methoxylierten Verbindungen.

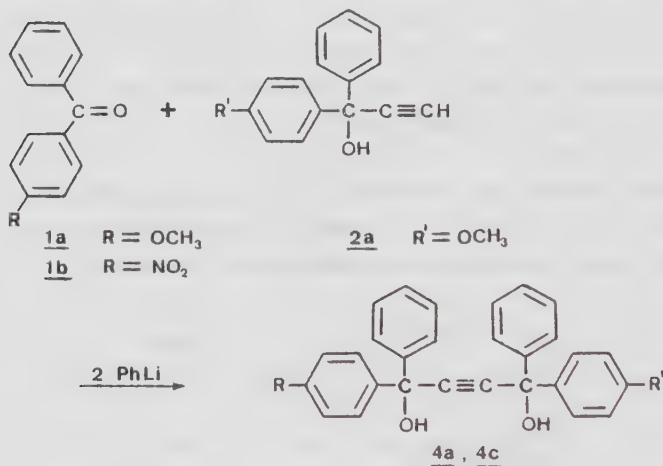
(3) BERTSCH, KARICH und JOCHIMS^{23,89)} setzten Acetylen aus 1.2-Dibromethan mit Natriumamid in Hexamethylenphosphorsäuretriamid (HMPT) als Lösungsmittel frei und ließen es in statu nascendi mit Ketonen reagieren:



Alkylsubstituierte Ketone mit großvolumigen Resten ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{RR}' = \text{Adamantan}$) lieferten die entsprechenden Diole in guten Ausbeuten. In eigenen Handversuchen wurden für die Benzophenone 1a und 1b keine Reaktionsbedingungen gefunden, die eine lohnende Ausbeute versprachen. Natriumamid reagierte mit Dibromethan in HMPT zwar heftig unter Gasentwicklung, die Lösung färbt sich jedoch

auch unter Kühlung und Schutzgasatmosphäre schnell schwarz. Das gleiche Verhalten zeigen Reaktionsmischungen, die auch die Benzophenone enthalten.

(4) Das Benzophenon 1a wird mit dem lithiierten Propinol 2a (zur Synthese der Propinole s.S. 44-45) zu dem Butindiol 4a in 20%iger Ausbeute umgesetzt:

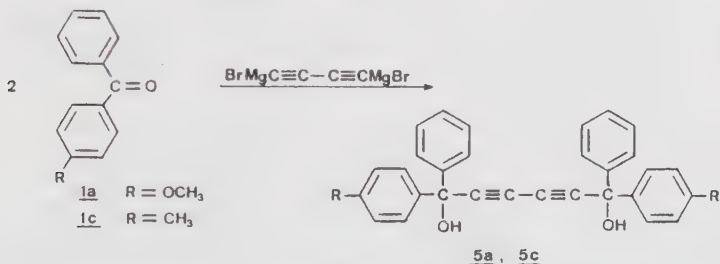


Die Synthese unsymmetrisch substituierter Butindiole 4 (R ≠ R') ist nur auf dem zuletzt beschriebenen Weg (4) möglich. Aus dem Benzophenon 1b und dem Propinol 2a wird in 84%iger Ausbeute das Diol 4c erhalten.

4.2.3. Synthese der Hexadiindiole

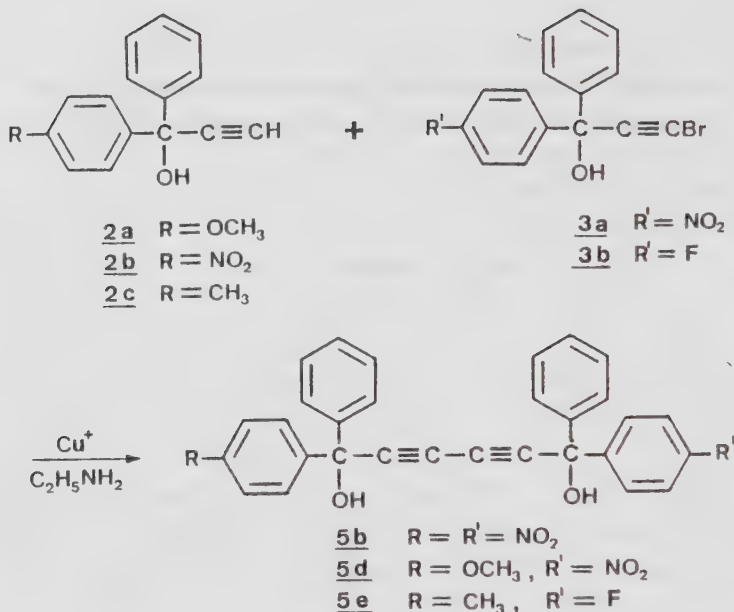
Die tetraarylsubstituierten Hexadiindiole (5) werden auf zwei Wegen synthetisiert.

(1) Diacetylen wird aus 1.4-Dichlorbutin frei gesetzt und als Bismagnesiumbromid mit entsprechend substituierten Benzophenonen umgesetzt:



Die Schwierigkeit dieser Reaktion über das Diacetylen-bismagnesiumbromid liegt darin, daß Diacetylen als Gas (Siedepunkt $+10^\circ \text{C}$) und besonders als Flüssigkeit oberhalb 0°C schnell polymerisiert. Die Reaktion wurde im Laufe dieser Arbeit optimiert; man erhält Diacetylen in 56%iger Ausbeute und die Dirole nach Chromatographieren in 70%iger Ausbeute (**5a**) bzw. 25%iger Ausbeute (**5c**). Die Struktur des bisher noch nicht beschriebenen, analysenreinen Diols **5c** ist durch seine spektralen Daten gesichert.

(2) Aus den Benzophenonen werden die Propinole **2** und bromierten Propinole **3** erhalten und nach CHODKIEWICZ und CADIOT^{90,91)} zu den Diolen **5** gekuppelt:



Das symmetrisch substituierte Hexadiindiol 5b läßt sich so leicht in 86%iger Ausbeute herstellen.

Die Synthese unsymmetrisch substituierter Hexadiindiole des Typs 5 mit $\text{R} \neq \text{R}'$ ist nur auf diesem Weg (2) möglich und im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen. Das Diol 5d ist analysenrein und seine Struktur ist, wie auch die des Diols 5e, spektroskopisch gesichert. Beide Diole werden in ca. 60 % Ausbeute erhalten.

Beispielhaft für die Diole ist das ^1H -NMR-Spektrum des unsymmetrischen Hexadiindiols 5d abgebildet (Abbildung 7).

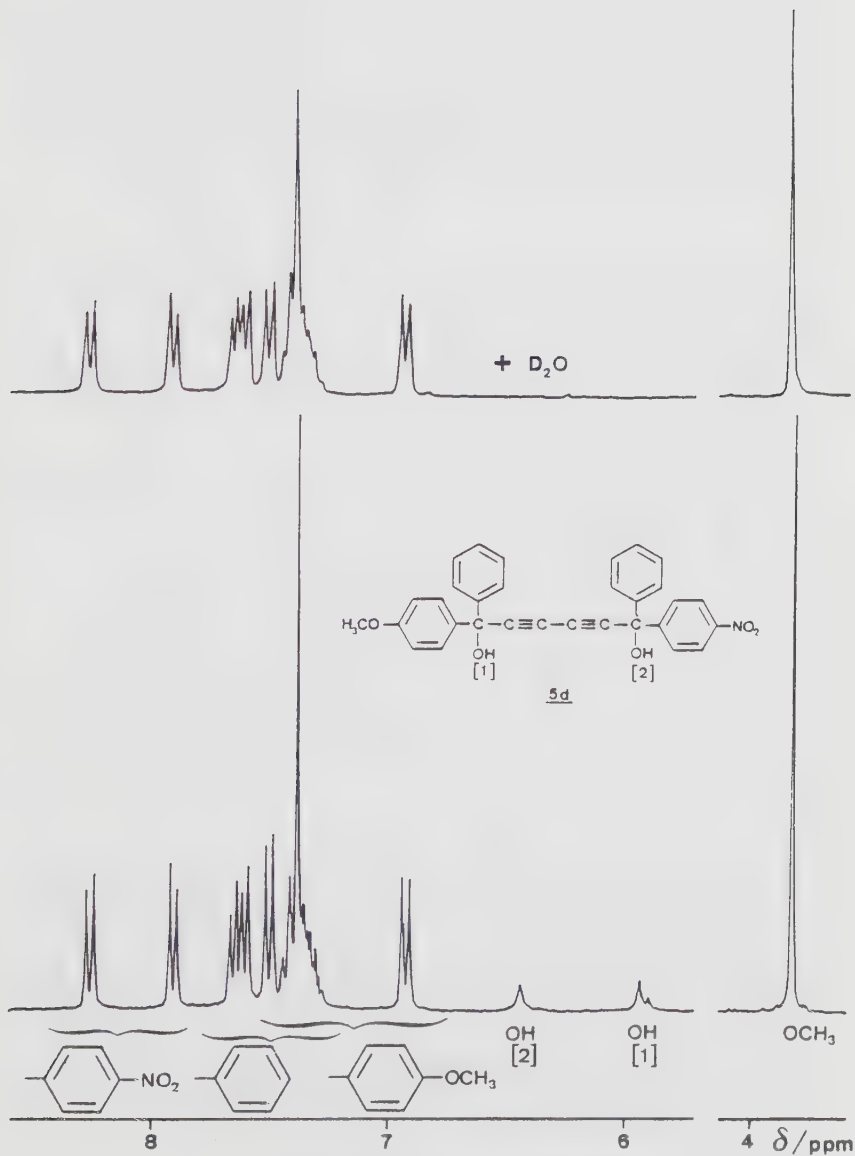
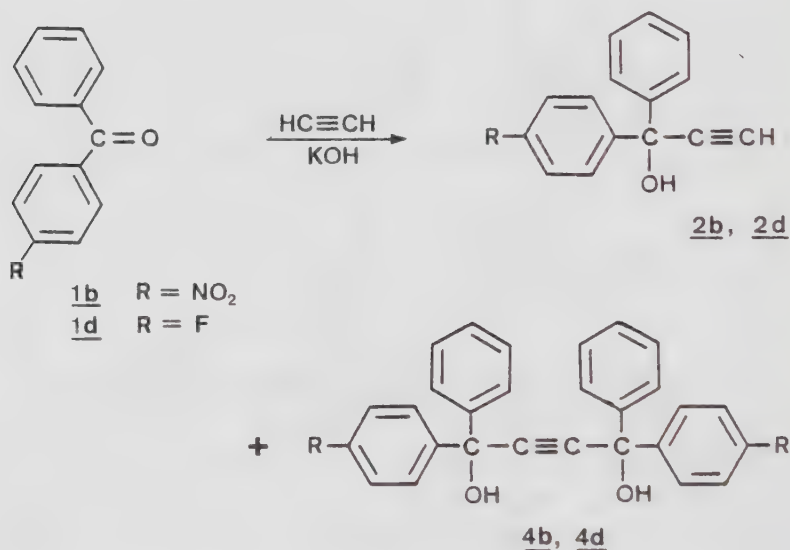


Abbildung 7 ¹H-NMR-Spektrum ([D₆] Aceton) von 5d

Die für die Chodkiewicz-Cadiot-Kupplung benötigten Diarylpropinole 2 werden in hohen Ausbeuten auf zwei Wegen synthetisiert.

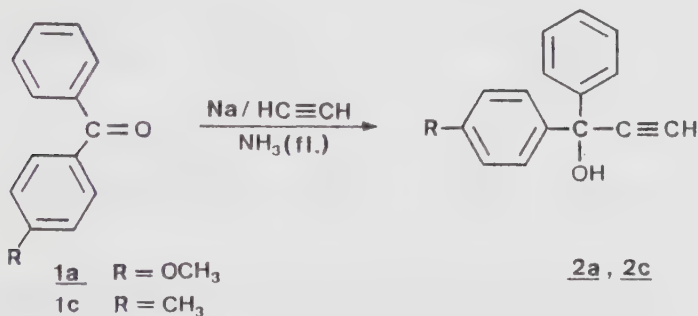
(1) Die Benzophenone 1b und 1d werden mit Kaliumhydroxid in organischen Lösungsmitteln zu den Propinolen 2b und 2d äthiniert (Favorski-Reaktion⁹²⁻⁹⁴):



Da Kaliumhydroxid bei dieser Reaktion in großem Überschuß nötig ist³⁸⁾, ist die Bildung von dimetalliertem Acetylen und damit auch die Bildung der Diole 4b und 4d möglich. Das Produktverhältnis Propinol zu Diol läßt sich durch Variieren von Temperatur und Acetylenkonzentration verändern (niedrigere Temperatur und hohe Acetylenkonzentration begünstigen die Bildung des Propinols). Interessant ist, daß diese Reaktion mit den

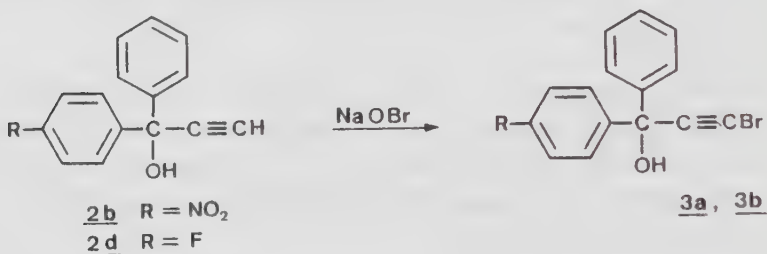
Benzophenonen 1a und 1c, die elektronenschiebende Substituenten enthalten, nicht abläuft. Im Gegensatz zur Reaktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak (2) ist offensichtlich ein stärker positiviertes Carbonyl C-Atom nötig, das durch die elektronenziehenden Substituenten der Benzophenone 1b und 1d begünstigt wird.

(2) Die Benzophenone 1a und 1c werden mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu den Propinolen 2a und 2c äthiniert. Diese als Nef-Reaktion^{94,108)} bekannte Methode ist für die von uns synthetisierten Propinole bisher noch nicht verwendet worden.



Natriumacetylid kann in einer eindeutig und ohne Nebenprodukte verlaufenden Reaktion hergestellt werden, wenn das Natrium in die Ammoniak-Acetylen-Lösung so langsam gegeben wird, daß keine ständige Blaufärbung auftritt, die einen Natriumüberschuß anzeigt. Bei dieser Reaktion entsteht also kein Dinatriumacetylid und im Gegensatz zur Reaktion mit Kaliumhydroxid (1) verläuft die Reaktion deshalb auch ohne die Bildung der Diole als Nebenprodukt.

Die für die Chodkiewicz-Cadiot-Kupplung ebenfalls benötigten bromierten Propinole 3 werden aus den Propinolen 2 durch Bromierung mit Natriumhypobromid in Pyridin synthetisiert:



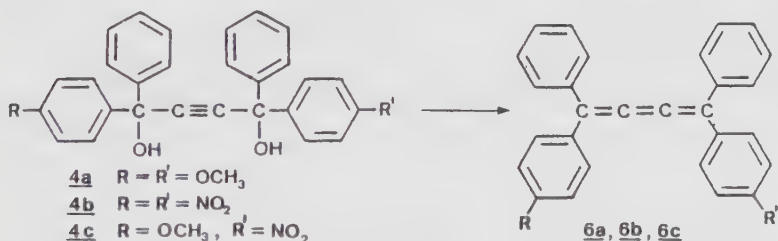
Die bromierten Propinole 3 werden in 74%iger Ausbeute erhalten.

Fluorierte Arylpropinole und ihre bromierten Produkte (2d, 3b) sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Das Propinol 2d ist analysenrein und seine Struktur ist, wie auch die des bromierten Produktes 3b spektroskopisch gesichert. Die Infrarotspektren der bromierten Propinole zeigen im Vergleich zu denen der Propinole charakteristische Veränderungen: die Bande der Alkin C-H-Schwingung bei 3260 cm⁻¹ (2b) bzw. 3290 cm⁻¹ (2d) fehlt und die Bande der -C≡C-Schwingung ist um ca.

90 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben, da die Dreifachbindung durch den Bromsubstituenten geschwächt wird. Als Beispiel sind die IR-Spektren von 2d und 3b abgebildet (Abbildung 8).

4.3. Synthese der Butatriene

Die Butatriene 6 werden durch Reduktion von 2-Butin-1.4-diolen mit (1) Phosphortribromid in Pyridin^{16,17,78-81} bzw. mit (2) Kaliumjodid und Schwefelsäure^{22,96a} gewonnen.



(1) Die gelben bzw. roten Butatriene 6a, 6b und 6c werden in 25-50 % Ausbeute erhalten. Unsymmetrisch substituierte Butatriene des Typs 6, wobei R und R' Substituenten mit entgegengesetzten elektronischen Effekten sind (Donator-Akzeptor substituierte Butatriene oder "push-pull" Butatriene), sind bisher erst vier bekannt: die von KUHN und FISCHER⁷⁹⁾ synthetisierten Triene mit $\text{R} = 4\text{-OCH}_3$, $\text{R}' = 4\text{-NO}_2$ (6c) und $\text{R} = 4\text{-OCH}_3$, $\text{R}' = 3\text{-NO}_2$ (allerdings ohne Isolierung der entsprechenden Dirole, die uns gelungen ist) und die halogenhaltigen Triene⁹⁷⁾ mit $\text{R} = 4\text{-OCH}_3$, $\text{R}' = 4\text{-Cl}$ bzw. $\text{R}' = 2\text{-Br}$. FISCHER und FISCHER⁹⁸⁾ haben ebenfalls eine Reihe polarer Butatriene hergestellt, aber

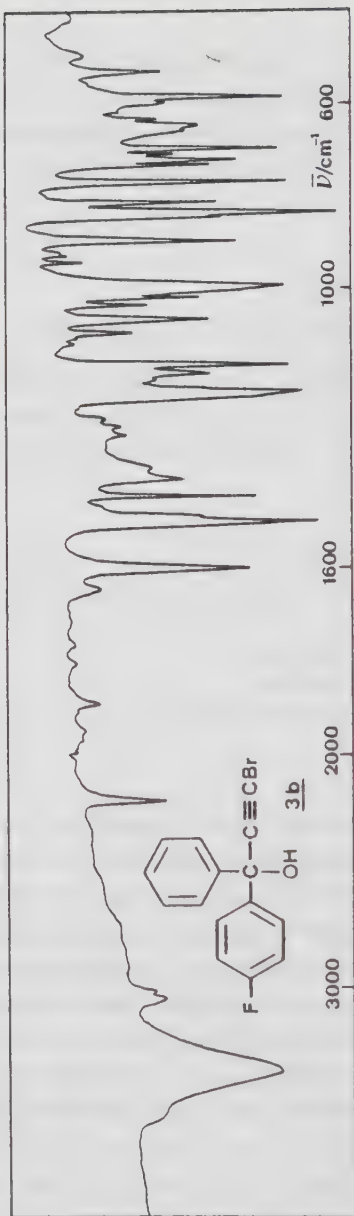
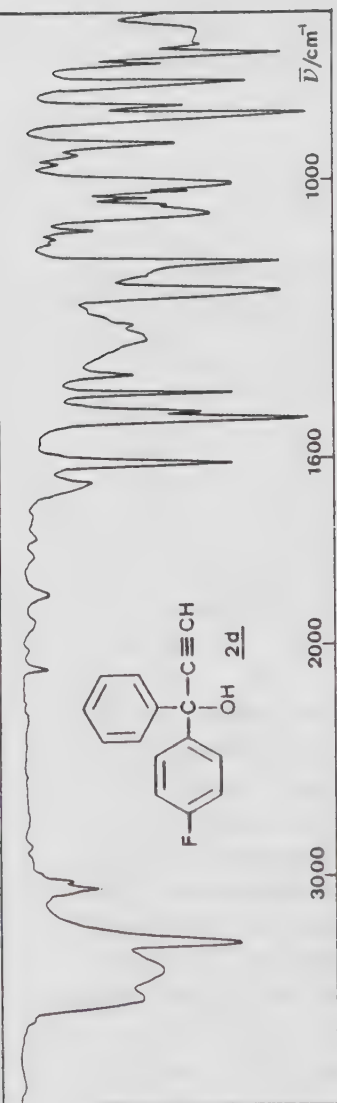


Abbildung 8 IR-Spektren (KBr) von **2d** und **3b**

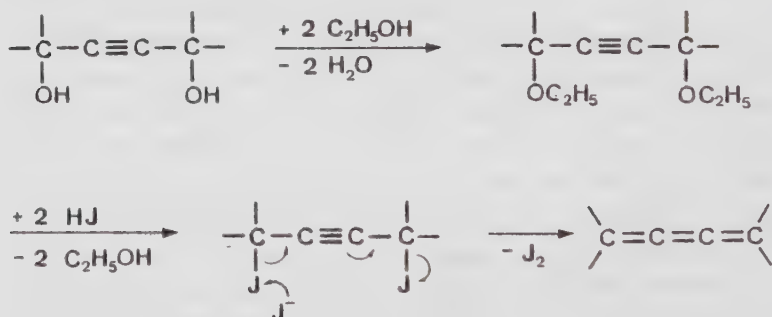
vom symmetrischen Typ, die nicht als cis,trans-Isomere auftreten können (1.1-Bis-(4-methoxyphenyl)-4.4-biphenylen-butatriene und ähnliche Verbindungen).

Die von uns synthetisierten Butatriene sind lichtempfindlich, können unter Lichtabschluß aber lange ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Ihre Lösungen sind jedoch auch unter Lichtabschluß instabil; es finden, vermutlich durch Wasserspuren der nichtabsoluten Lösungsmittel begünstigt, säurekatalysierte Reaktionen statt, die im Fall des Butatriens 4a näher untersucht wurden (Kap. 5.1.2.). Die Schwierigkeiten bei der Synthese der Butatriene liegen erstens darin, daß bei der Zersetzung der Reaktionslösung mit Wasser reichlich schwarzes Öl entsteht, was die Ausbeute vermindert. Zweitens ist die Reinigung der Rohprodukte durch Kristallisation oder Chromatographie durch die Instabilität der Lösungen schwierig. Diese Instabilität scheint nicht nur von der Art der Substituenten, sondern besonders von der Symmetrie des Moleküls abhängig zu sein. So war die für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren notwendige Reinigung der bismethoxylierten Butatriene und auch Hexapentaene (6a, 7a) noch schwieriger als bei entsprechenden Methoxynitro-substituierten Verbindungen (6c, 7d). Dagegen kristallisiert das 1.1-Diphenyl-4.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien⁹⁹⁾ aus der Reaktionslösung in ausreichender Reinheit aus.

(2) Das symmetrisch substituierte Butatrien 6a wurde noch auf einem zweiten Weg, durch Reduktion des entsprechenden Diols mit Kaliumjodid und konzentrierter Schwefelsäure^{22,96a)} in Ethanol unter Erhitzen, in ca. 50 % Ausbeute synthetisiert. Bei der Reaktionsführung in der Kälte setzt sich das Butinindiol nur unvollständig um, es wurden bis zu 25 % Diol wieder zurückgewonnen.

Nur bei dieser Variante enthielt das Produktgemisch eine Substanz, die im Elektronenspektrum eine längstwellige Absorption bei 490 nm hat (Butatrien 6a: $\lambda_{\max} = 439$ nm). Dieses völlig unerwartete Produkt konnte leider nicht näher untersucht werden. Reduktionsmittel bei dieser Reaktion ist intermediär gebildeter Jodwasserstoff, der schon früher zur Synthese von arylsubstituierten Butatrienen diente^{78,100,101}).

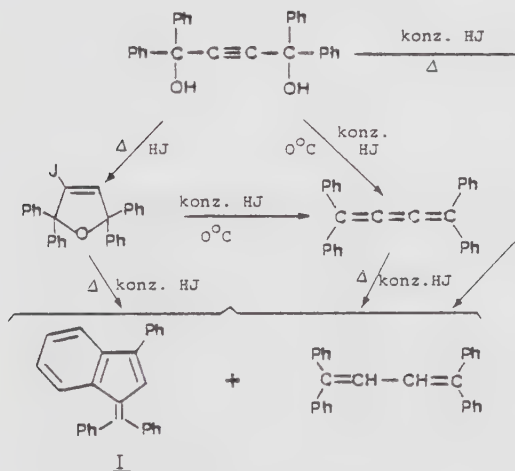
Als Mechanismus^{96a)} dieser Reaktion wird im ersten Schritt die Bildung des Bisethylethers unter Wasserabspaltung (begünstigt durch die konzentrierte Schwefelsäure) angenommen, dann folgt die Jodsubstitution und zuletzt wird J_2 abgespalten:



Bei der Reduktion des 1.4-Diphenyl-1.4-di-tert.butyl-diols bleibt die Reaktion auf der Stufe des Bisethylethers stehen^{96c)}. Dirole, deren Substituenten abspaltbare Wasserstoffatome enthalten (CH_3 , $CH(CH_3)_2$), isomerisierten bei dieser Reaktion, wie auch bei der Reaktion mit Phosphortribromid in Pyridin oder Benzol, zu Divinylacetylenen^{96e,f)}. Die Reduktion mit Kalium-

jodid und Schwefelsäure ergibt also nur bei tetra-
arylsubstituierten Diolen die gewünschten Butatriene.

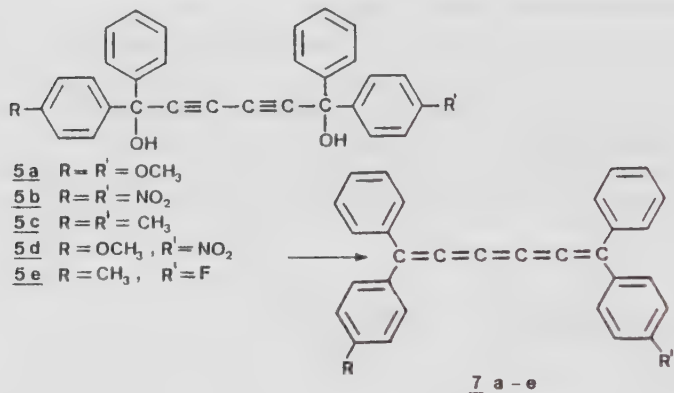
Zusätzlich zu den schon bei der Reduktion mit Phosphor-
tribromid beschriebenen allgemein für Butatriene und
Hexapentaene geltenden Nebenreaktionen tritt bei
der Reduktion mit Kaliumjodid und Schwefelsäure (oder
mit Jodwasserstoff) eine interessante Nebenreaktion auf
bzw. eine Isomerisierung des gebildeten Butatriens ein.
Die für das Tetraphenyldiol schon lange bekannten
Reaktionen¹⁰²⁾ lassen sich im folgenden Schema zusammen-
fassen:



Interessant ist hierbei die Bildung des 1.10.10-Triphenyl-
benzofulvens (**I**), das das Produkt einer für Kumulene
typischen Isomerisierung darstellt. Die bei dieser
Synthese des Butatriens 6a entstehenden Nebenprodukte
haben wir ebenfalls näher untersucht (Kap. 5.1.3.).

4.4. Synthese der Hexapentaene

Die Hexapentaene 7 werden durch Reduktion von 2.4-Hexadiin-1.6-diolen 5 mit (1) Phosphortribromid in Pyridin^{17,80)} bzw. mit (2) Zinn(II)chloriddihydrat¹⁰³⁾ gewonnen.



(1) Die hellroten bis rotvioletten Hexapentaene werden in 5 bis 25 % Ausbeute erhalten. Außer dem Kumulen 7a⁹⁷⁾ und 7b¹⁷⁾ sind alle Hexapentaene im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert worden. Von besonderem Interesse sind dabei die Verbindungen 7d und 7e, die die ersten Vertreter des unsymmetrischen Typs (R ≠ R') arylsubstituierter Hexapentaene 7 darstellen und darüberhinaus die ersten Vertreter unsymmetrischer "push-pull" Hexapentaene überhaupt sind. (Zu einem anderen Typ gehört das unsymmetrische Hexapentaen 1.6-Bis-(4-methoxyphenyl)-1.6-bis-(4-nitrophenyl)-hexapentaen⁷⁷⁾). Wie die Butatriene sind die von uns synthetisierten Hexapentaene lichtempfindlich, können aber unter Lichtabschluß lange ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Im Tageslicht verblassen

Lösungen von 7a in Benzol, Chloroform und Aceton in einem Tag, Lösungen in Aceton mit einem Tropfen Wasser nach einer Stunde. Dünnschichtchromatographisch tritt eine zweite Substanz mit einem etwas größeren R_f -Wert (in Benzol/Petrolether/Essigester 8:8:1) auf. Das ^1H -NMR-Spektrum von 7a in $[\text{D}_6]$ Aceton zeigt neben den Hexapentaensignalen drei neue Signale im Methoxyprotonenbereich und außer neuen Signalen im Aromatenbereich ein Singulett bei 5.8 ppm. Beim Bestrahlen der Lösungen von 7a mit einer Lampe (300 Watt) färben sich die Lösungen nach einer Stunde gelb und dünnschichtchromatographisch sichtbar entstehen eine dritte und vierte Substanz mit kleineren R_f -Werten. Der Feststoff wird nach drei Stunden Bestrahlen schwarz. Auch unter Lichtabschluß sind Lösungen der Hexapentaene nicht stabil, wie bei den Butatrienen näher beschrieben wurde. Die Stabilität der Lösungen wird generell durch starke Verdünnung und strikte Abwesenheit von Protonen erhöht. So wurde eine Lösung von 0.5 mg 7a in 0.5 ml absolutem Deuteriochloroform (0.002 molar) zwei Monate unter Lichtabschluß im Kühlschrank stehen gelassen, das ^1H -NMR-Spektrum war nahezu unverändert geblieben. Eine Lösung von 20 mg 7e in 0.6 ml ungereinigtem Deuteriochloroform (nahezu gesättigte Lösung, 0.08 molar) zeigte jedoch nach drei Tagen Stehenlassen im ^1H -NMR-Spektrum unter den Aromaten- und Methylsignalen große Berge, die auf Polymerisationen hindeuten.

Bei der Synthese und Reinigung der Hexapentaene treten die bei den Butatrienen beschriebenen Schwierigkeiten in noch stärkerem Maße auf. So wurden die Hexapentaene zwar in brauchbaren Ausbeuten erhalten, die Rohprodukte der Verbindungen mit Methoxygruppen (7a und 7d) zeigten

im ^1H -NMR-Spektrum aber noch Signale von Verunreinigungen bzw. Berge unter den Signalen, wenn auch eine Aufspaltung des Methoxysignals durch cis- und trans-Form zu sehen war. Die Hexapentaene 7a und 7d mußten also zur Aufnahme der Spektren, insbesondere der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren, chromatographisch gereinigt werden, da eine Umkristallisation nicht möglich war. Wegen der geringen Löslichkeit der Hexapentaene stehen zur Chromatographie nur wenige Lösungsmittel zur Verfügung. Chloroform ist das beste Lösungsmittel, hat aber den Nachteil, daß es Wasser und Chlorwasserstoff enthält, wenn es nicht frisch absolutiert ist; Protonen katalysieren aber Isomerisierungs- und Zersetzungreaktionen. Benzol und Toluol sind schlechtere Lösungsmittel und Benzollösungen lassen sich wegen des höheren Schmelzpunktes nicht so wirksam kühlen. Chromatographiert wurde unter Lichtabschluß und bei 0°C (im Fall von Chloroform), bei tieferen Temperaturen wäre die Gefahr, daß Luftfeuchtigkeit in das Lösungsmittel kondensiert, zu groß. Als stationäre Phase diente Kieselgel und desaktiviertes basisches Aluminiumoxid. Kieselgel hat den Nachteil, eine leicht saure Oberfläche zu haben; an aktivem basischen Aluminiumoxid dagegen zersetzen sich die Kumulene sofort: auf dem Aluminiumoxid bleibt ein schwarzer Niederschlag zurück, der sich in keinem gängigen Lösungsmittel löst, und die Säule verläßt eine völlig farblose Lösung. Wird das Aluminiumoxid jedoch mit viel Wasser desaktiviert, so können Wasserspuren in die Lösung gelangen. Es zeigte sich, daß sich die Hexapentaene auf Kieselgel und desaktiviertem basischen Aluminiumoxid etwa gleich stark zersetzen. Trotz unserer sorgfältigen Optimierung der Aufarbeitung und Reinigung der Kumulene konnten die Hexapentaene 7a und 7d hochrein nur in so geringen Mengen

erhalten werden, daß ein ^{13}C -NMR Spektrum nicht aufgenommen werden konnte. Das Pentaen 7e, das schon als Rohprodukt recht sauber anfällt, ist dagegen in Deuteriochloroform für ein ^{13}C -NMR-Spektrum zu schlecht löslich. Ebenso reichte die Löslichkeit nicht für die Aufnahme eines ^{19}F -NMR-Spektrums aus, da nur ein 60 MHz Gerät ohne die Möglichkeit für Puls Fourier Transform NMR oder Spektrenakkumulation mit Hilfe eines CAT-Programms (computer averaged transitions) zur Verfügung stand. Nur das Pentaen 7c ließ sich mit guter (45%iger) Ausbeute chromatographieren und lieferte ein ^{13}C -NMR-Spektrum (Kap. 5.5.4.).

Die zum Butatrien 6a mit guter Ausbeute führende Reduktion des Diols mit Kaliumjodid und konzentrierter Schwefelsäure in Ethanol versagt im Fall der Hexapentaene. Bei Versuchen, die Hexapentaene 7a und 7d auf diesem Wege herzustellen, wurde nur ein schwarzer bzw. brauner Niederschlag erhalten, der aus mehreren Komponenten besteht, die einen kleineren R_f -Wert haben als das gewünschte Hexapentaen. Außerdem absorbieren die Lösungen im Elektronenspektrum bei zu kleinen Wellenlängen. Vermutlich sind die tetraarylsubstituierten Hexapentaene zu säurelabil für diese Reaktion, die bisher auch nur für Butatriene beschrieben wurde.

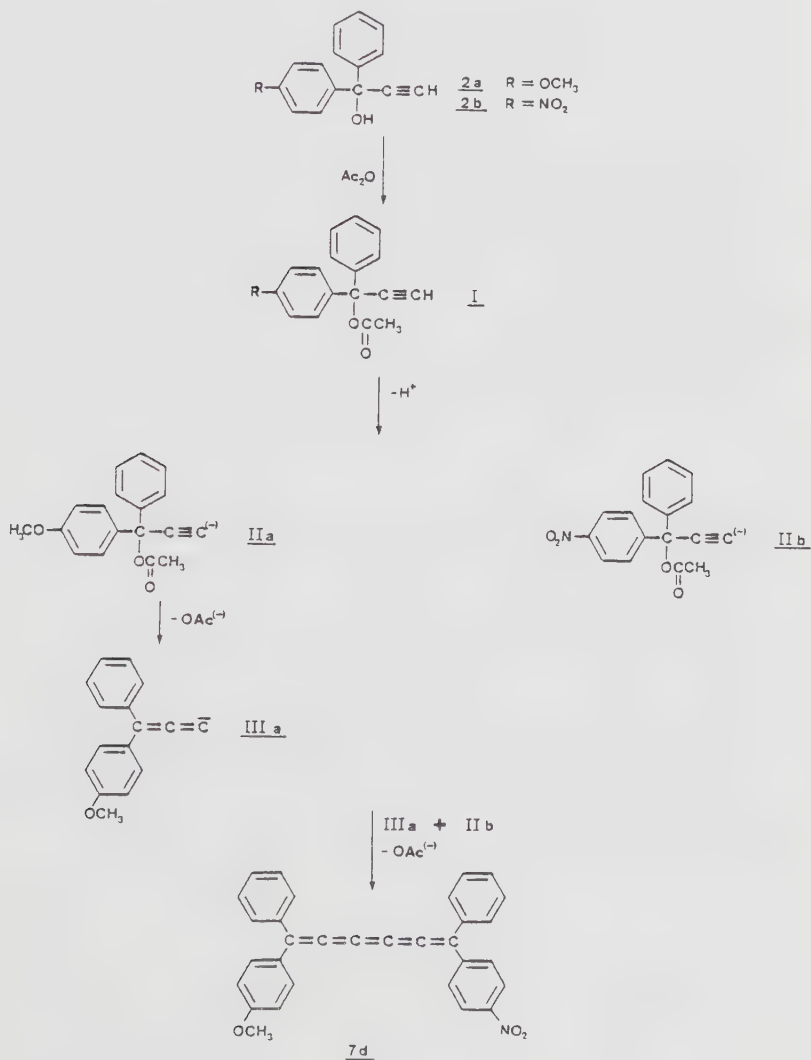
(2) Reduktionen mit Zinn(II)chlorid dihydrat in konzentrierter Salzsäure bzw. in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Ether wurden nicht nur zur Synthese von Butatrienen^{5,103} sondern auch von Hexapentaenen^{5,10,11,103} verwendet. Die Reduktion wurde allerdings nicht unter Erhitzen, sondern höchstens bei Raumtemperatur durchgeführt, und

es entstanden nur alkyl-aryl-substituierte Pentaene, deren Arylreste keine weiteren Gruppen enthielten, insbesondere keine Methoxy- oder Nitrogruppen, die die Stabilität von Kumulenen generell zu vermindern scheinen.

Wir haben die Reduktion mit Zinn(II)chloriddihydrat nach drei Verfahren¹⁰³⁾ an 1.4-Diphenyl-1.4-di-tert.-butyl-butindiol getestet⁸²⁾. Mit der Zweiphasenmethode (Zinn(II)chloriddihydrat in Salzsäure, Lösungsmittel Benzol), der Einphasenmethode (Zinn(II)chloriddihydrat in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Ether) und der Reduktion mit wasserfreiem Zinn(II)chlorid^{104,105)} wurde das Trien in wesentlich geringeren Ausbeuten erhalten als mit der Reduktion durch Phosphortribromid in Pyridin. Wegen dieser Ergebnisse und weil sich die von uns synthetisierten Hexapentaene als sehr säurelabil erwiesen, wurden diese Reduktionsverfahren für die Synthese der Hexapentaene nicht versucht. Dagegen führte ein viertes, sehr einfaches Verfahren¹⁰³⁾ auch bei den Hexapentaenen zum Erfolg. Dabei wird das Diol im Mörser mit Zinn(II)chloriddihydrat trocken verrieben und die extrahierte Lösung bzw. eine Suspension der gesamten Reaktionsmischung chromatographiert. Die Ausbeuten sind, wie auch beim 1.1-Diphenyl-6.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen¹⁰⁶⁾ deutlich niedriger als bei der Reduktion mit Phosphortribromid. Das Hexapentaen 7a wird so in 2.5 % Ausbeute erhalten, 7d dagegen nur in verschwindenden Mengen.

Eine ganz andere Synthesemöglichkeit für Hexapentaene ist die Selbstkondensation von Diarylpropinolen mit Kaliumhydroxid und Acetanhydrid⁷⁷⁾, die auch zu unsymmetrischen Hexapentaenen führt, wenn unterschiedliche Pro-

pinole eingesetzt werden. Der Mechanismus der Reaktion sollte folgendermaßen aussehen:



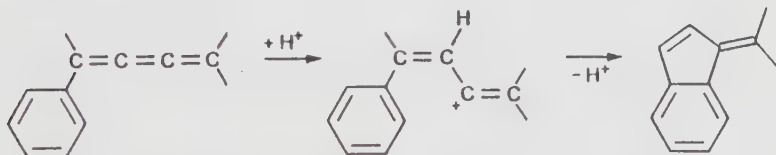
Bei dieser Reaktion wird mit Acetanhydrid zuerst das O-Acetylpropinol (I) gebildet, das auch als Nebenprodukt anfällt, dann wird I mit Base zum Anion II deprotoniert, das nach Abspaltung des Acetylrestes das Vinylidencarben III bildet. Anion und Carben kondensieren und bilden nach Abspaltung des Acetylrestes das Hexapentaen. Da Arylgruppen mit -M-Effekt eher das Anion II als das Carben stabilisieren, sollte sich bei der Selbstkondensation von zwei Diarylpropinolen mit Substituenten entgegengesetzter elektronischer Effekte bevorzugt das unsymmetrische Hexapentaen bilden. Weil dieser Reaktionsweg zum Kumulieren um zwei Syntheseschritte kürzer als der über die Reduktion von Hexadiindiolen ist, also auch bei den in der Literatur⁷⁷⁾ angegebenen geringen Ausbeuten konkurrenzfähig wäre, haben wir ihn zur Synthese des unsymmetrischen Hexapentaens 7d getestet. Unsere Versuche zur Kondensation der Propinole 2a und 2b haben wir auch mit katalytischen und äquimolaren Mengen des Kronenethers 18-Krone-6 (1.4.7.10.13.16 -Hexaoxocyclooctadekan) durchgeführt, der die Löslichkeit von Hydroxylionen im Reaktionsmedium Benzol erhöhen sollte. Wir erhielten Produktgemische mit etwa zehn Komponenten, die mit präparativer Dünnschichtchromatographie getrennt wurden. Massenspektrometrisch konnte keines der drei möglicherweise entstehenden Hexapentaene (7a, 7b, 7d) identifiziert werden; die längstwellige Absorption im Elektronenspektrum lag mit 460 nm auch nicht im Bereich der Hexapentaene (500-540 nm).

5. Spektroskopische Untersuchungen

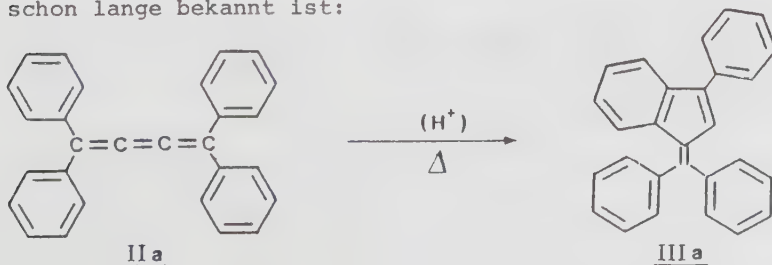
5.1. Isomerisierungen und Dimerisierungen

5.1.1. Allgemeines

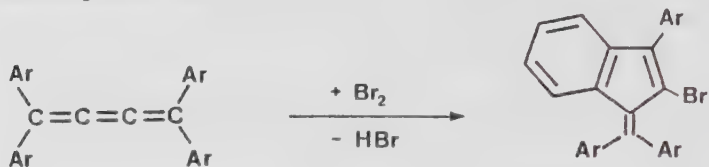
Kumulene können in vielfältiger Weise Isomerisierungs- und Dimerisierungsreaktionen eingehen. Eine für unsere Untersuchungen besonders interessante Isomerisierungsreaktion, die nur bei aromatischen Kumulenen möglich ist, führt bei Allenen zu Inden- und bei Trienen zu Benzo-fulvenstrukturen^{74a,b)}. Unter saurer Katalyse nimmt ein Phenylring an der Fünfringbildung teil, die über ein mesomeriestabilisiertes Allylkation erfolgt:



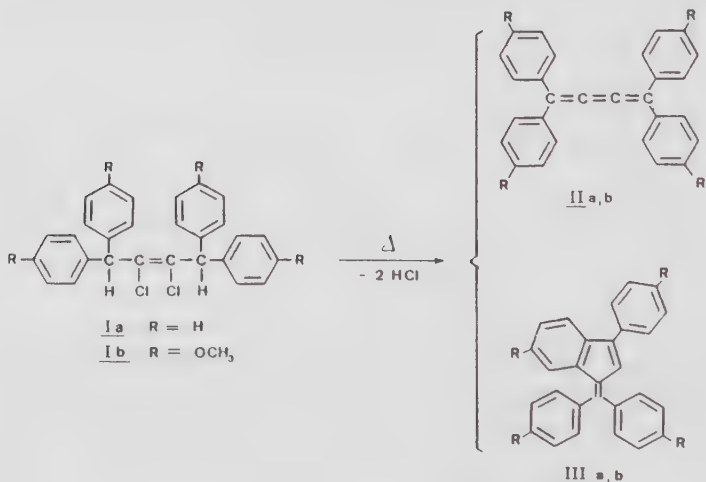
Bei aromatischen Pentatetraenen und Hexapentaenen wird diese Isomerisierung nicht beobachtet^{74c)}, während z.B. die irreversible säurekatalysierte Isomerisierung des Tetraphenylallens bzw. Tetraphenylbutatriens (IIa) zum Triphenylinden¹⁰⁷⁾ bzw. Triphenylbenzofulven (IIIa)¹⁰²⁾ schon lange bekannt ist:



Triarylbenzofulvene bilden sich auch bei der Bromierung von Tetraarylbutatrienen^{74d)}:



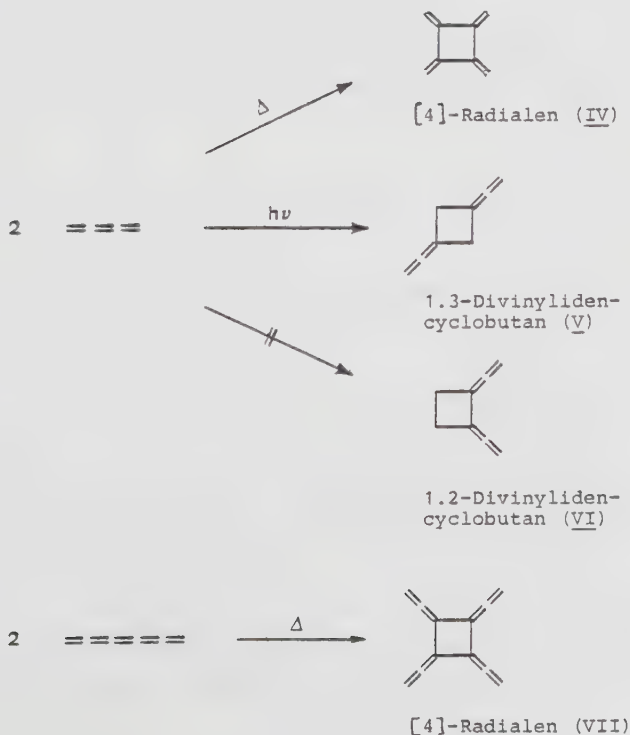
Halogenierungen von Tetraarylbutatrienen mit katalytischen Mengen Dibenzoylperoxid liefern dagegen überwiegend 2.3-Dihalogen-1.3-butadiene^{96b)}. Bei der Darstellung von Tetraarylbutatrienen (II) durch Dehydrohalogenierung von 2.3-Dichlor-butenen (I) entstehen ebenfalls Triarylbenzofulvene (III)²⁾:



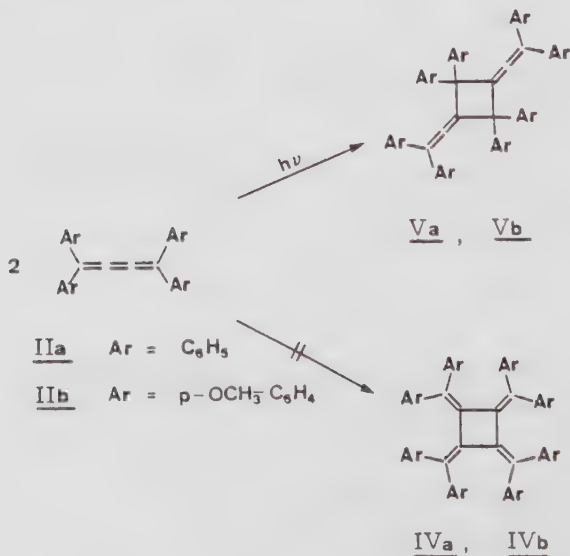
Die für unsere Untersuchungen wichtigen Daten der Butatriene (II) und Benzofulvene (III) sind in Tabelle 1 (S. 64) zusammengestellt.

Dimerisierungen von Kumulenen können zu ganz unterschiedlichen Produkten führen. So liefert Butatrien beim Erwärmen auf Raumtemperatur neben Polymerisationsprodukten Cyclooctadiin-(1.5), das photochemisch wieder in Butatrien gespalten werden kann¹⁰⁹⁾. Übliche Dimerisierungsprodukte von Kumulenen sind jedoch Cyclobutanderivate, wobei verschiedene symmetrische und unsymmetrische Strukturen möglich sind.

Butatriene können zu den prinzipiell verschiedenen Cyclobutanderivaten mit (4)-Radialenstruktur (IV) und mit Divinylidencyclobutanstruktur (V, VI) dimerisieren; in der Hexapentaenreihe ist bisher erst ein Dimeres mit der (4)-Radialenstruktur (VII)¹¹⁰⁾ beschrieben worden.



Das (4)-Radialen (IV) wurde bisher nur bei thermischen Dimerisierungen von nichtaromatischen Butatrienen gefunden^{111,112,113a,114}), wobei ein Nickelkatalysator, z.B. $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, extreme Ausbeuteverbesserungen bewirkt^{112,113b}). Versuche, Tetraphenylbutatrien thermisch zu dimerisieren, schlugen fehl¹¹⁰), obwohl die zentrale Doppelbindung des Tetraphenylbutatriens Cycloadditionen eingeht, wie am Additionsprodukt mit Tetrafluorethylen zu sehen ist¹¹⁰). Die Reaktivität der zentralen Doppelbindung auch des Hexapentaensystems zeigt sich in der mit hoher Ausbeute verlaufenden thermischen Dimerisierung von Tetra-tert.butyl-hexapentaen zum Tetrakis-(di-tert.butylvinyliden)-cyclobutan (VII)¹¹⁰). Die photochemische Dimerisierung im festen Zustand von tetraarylsubstituierten Butatrienen (II) muß dagegen über einen anderen Mechanismus erfolgen, denn es bildet sich nur das 1.3-Divinylidencyclobutan (V)¹¹⁵). Das 1.2-Divinylidencyclobutan (VI) wurde dagegen nur (im Gemisch mit V) bei einer Synthese ausgehend vom Allendimerengemisch aus 1.3- und 1.2-Bismethylen-cyclobutan gefunden¹¹⁶).



UHLER, SHECHTER und THIERS¹¹⁷⁾ hielten das Photodimere des Tetraarylbutatriens IIa zwar für das (4)-Radialen IVa, eine Röntgenstrukturanalyse¹¹⁵⁾ ergab aber, wie für das Photodimere des Tetraarylbutatriens IIb, die Divinylidenstruktur V. Durch thermische Behandlung von Va (in der Schmelze) wird sogar das Butatrien IIa zurückgebildet¹¹⁷⁾.

Dimerisierungen, die mit einer vorausgehenden Isomerisierung des Kumulens zum Inden bzw. Benzofulven verbunden sind, sind ebenfalls denkbar und im Fall des Triphenylallens gefunden worden¹¹⁸⁾.

Die für unsere Untersuchungen wichtigen literaturbekannten physikalischen Daten der aromatischen Butatriene IIa und IIb und ihrer Isomerisierungs- und Dimerisierungsprodukte sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Wichtig ist hierbei, daß der Übergang vom Butatrien zum Benzofulven und zum Dimeren mit einer deutlichen hypsochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorption im Elektronenspektrum verbunden ist.

5.1.2. Umlagerung des 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatriens

Das 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien (6a), das als Feststoff unter Lichtabschluß lange haltbar ist, ist wie alle von uns synthetisierten Butatriene und Hexapentaene in Lösung auch unter Lichtabschluß instabil. In Benzol bildet sich nach zwei Wochen zu etwa 30 % eine dünnschichtchromatographisch sichtbare Substanz, die nach zwei Monaten den Hauptbestandteil der Lösung ausmacht. Ohne Lichtabschluß wird schon nach zwei Tagen das gleiche Dünnschichtchromatogramm erhalten.

In Aceton läuft diese Reaktion noch schneller ab. Schon während der ¹H-NMR-Messung fiel ein gelber Niederschlag im NMR-Röhrchen aus. Dieser Niederschlag wurde aus Ace-

Trien ^{2,97)}		Benzo-2b,100,102) fulven			Photodimer ^{1,115,117)} meres	
	<u>IIa</u>	<u>IIb</u>	<u>IIIa</u>	<u>IIIb</u>	<u>Va</u>	<u>Vb</u>
Farbe	gelb	gelb-orange	orange	rot	gelb-grün fluoreszierend	
$\lambda_{\max}/\text{nm}$ (lg ϵ)	420 (4.59)		350 (4.23)		307 (4.59)	
Fp./°C	240	242	207	173	280	293
IR Bande bei 2000 cm	-				- neue Bande: 719 cm ⁻¹	-
Raman					1930 cm ⁻¹ (Allenbande)	1960 cm ⁻¹
MS (m/e)					952 (M ⁺)	
¹ H-NMR δ /ppm	7.23				7.0 (s)	6.9 (m) 3.77, 3.82 keine Koalesz. bis 150°C

Tabelle 1 Physikalische Daten der Butatriene, Benzofulvene und Photodimeren

ton (Uvasol) umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 252°C , deren Lösung dünnschichtchromatographisch (Benzol/Petrolether/Essigester 10:10:1) aus dem Butatrien 6a ($R_f = 0.64$) und der schon in der Benzollösung aufgetretenen Substanz ($R_f = 0.33$) besteht. Die bei der Kristallisation anfallende Mutterlauge enthält das Butatrien 6a in geringem Anteil, das umgelagerte Produkt und zusätzlich eine weitere Komponente ($R_f = 0$). Beim Eindampfen der Mutterlauge verbleibt ein gelbes Pulver, das zwei unter dem Mikroskop unterscheidbare Kristallsorten mit den Schmelzpunkten 206°C bzw. 252°C enthält.

Im Vergleich zeigen die ^1H -NMR-Spektren der Butatrienlösung in Aceton, des umgelagerten Produkts und der Mutterlauge (Abbildung 9) im Bereich der Methoxyprotonen deutlich die Intensitätsabnahme der Signale der cis,trans-isomeren Methoxygruppen des Butatriens und die Intensitätszunahme zweier Signale des umgelagerten Produktes. Im Aromatenbereich ist ebenfalls das Verschwinden der Butatriensignale und das Auftreten der Signale des Umlagerungsproduktes zu verfolgen (^1H -NMR-Spektrum des reinen Butatriens 6a s. Abb. 18, S. 90).

Das Umlagerungsprodukt vom Schmelzpunkt 252°C und das Butatrien 6a haben nahezu identische Infrarot- und Elektronenspektren und die Massenspektren unterscheiden sich ebenfalls nur sehr wenig. Die nachfolgende Tabelle 2 gibt eine vergleichende Zusammenfassung der physikalischen Daten.

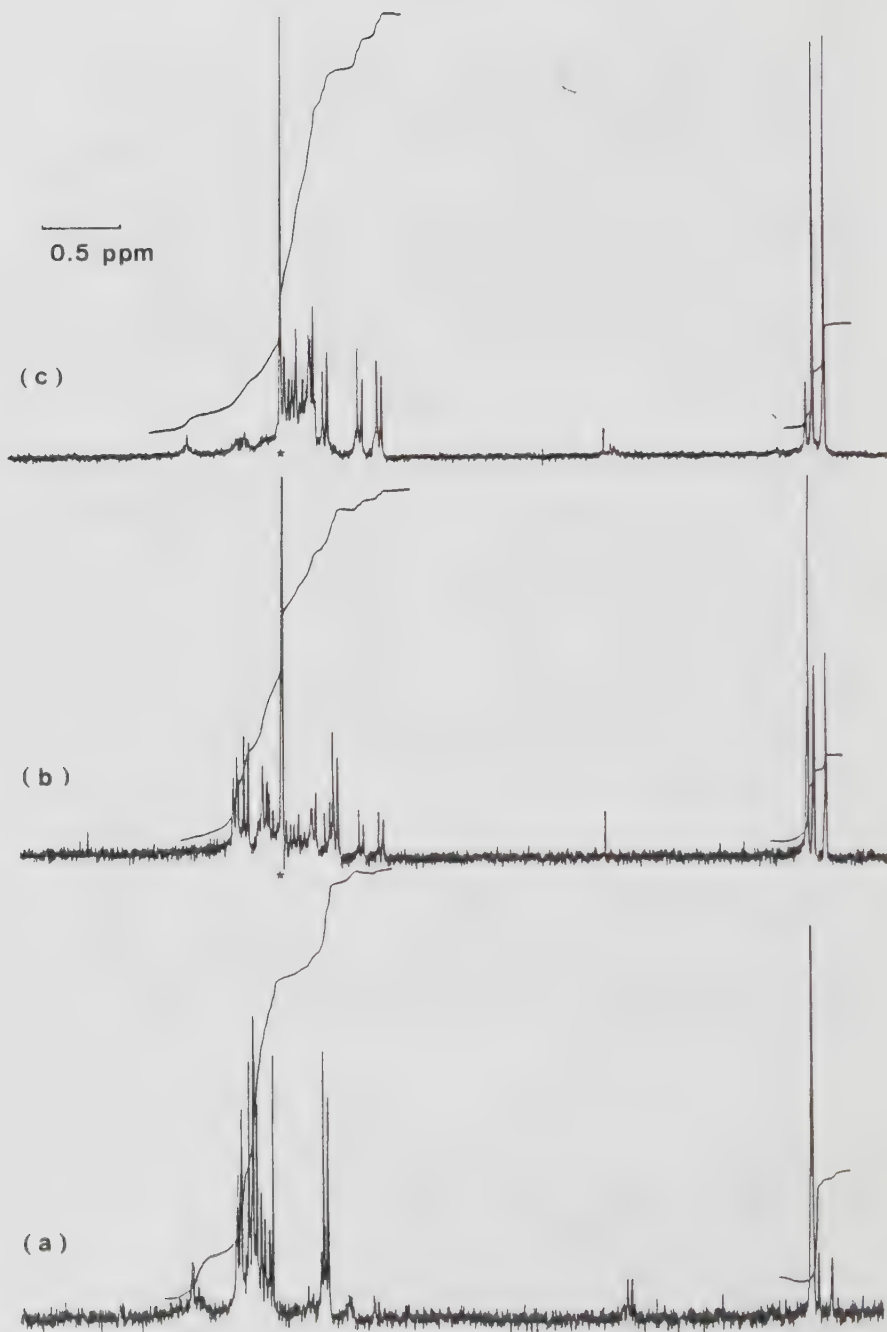


Abbildung 9 ^1H -NMR-Spektren (a) 6a in Aceton (b) Umlagerungsprodukt

Butatrien 6a		Umlagerungsprodukt
Fp. /° C	218	252
R _f (Benzol/Petrol-ether/Essigester 10:10:1)	0.64 (gelbe Fluoreszenz bei 350 nm)	0.33
IR	schwache Kumulenbande bei 2038 cm ⁻¹	
UV/VIS λ _{max} /nm (lg ε)	283, 435 (4.46, 4.63) (Cyclohexan) 285, 439 (4.46, 4.61) (Benzol)	283, 435 (4.48, 4.60) (Cyclohexan)
MS (m/e)	416 (100 %, M ⁺), keine peaks höherer Masse	
¹ H-NMR (CDCl ₃) δ/ppm	3.87 (2 Signale, OCH ₃ , Differenz: 2 Hz) 6.9-7.7 (m, Aromat)	3.72 (2 Signale, OCH ₃ , Differenz: 20 Hz, Intens. 1:1) 6.59, 6.74 (Intens. 1:1) 6.9-7.7 (m, Aromat)

Tabelle 2 Spektrale Daten des Butatriens 6a und des Umlagerungsproduktes

Das Fehlen von Bruchstücken höherer Massenzahlen im Massenspektrum schließt ein Dimerisierungsprodukt nicht unbedingt aus; das Dimere könnte im Massenspektrometer bei den hohen Aufnahmetemperaturen ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) völlig in das Monomere zerfallen. Das ^1H -NMR-Spektrum dagegen ist mit einer Benzofulvenstruktur vereinbar, da die im Aromatenbereich auftretenden Signale bei $\delta = 6.7$ ppm im Bereich der Signale des Indens liegen. Das Infrarot- und das Elektronenspektrum jedoch schließen ein Dimerisierungsprodukt vom Radialentyp (IV) und vom Divinylidencyclobutantyp (V) ebenso wie eine Umlagerung zum Benzofulven aus. Wegen der geringeren Mesomeriemöglichkeit in diesen Dimerisierungs- bzw. Umlagerungsprodukten müßten kürzerwellige Absorptionen im Elektronenspektrum auftreten (s. Tabelle 1), ebenso müßte das Infrarotspektrum deutliche Veränderungen gegenüber dem des Butatriens 6a zeigen. Wegen der im Intensitätsverhältnis 1:1 erscheinenden Methoxysignale im ^1H -NMR-Spektrum, trotz scharfen Schmelzpunktes und dünnschichtchromatographischer Einheitlichkeit der Substanz, ist zu vermuten, daß das Umlagerungsprodukt ein Diastereomergemisch ist, und zwar mit einer Struktur, die, wegen der geringen spektroskopischen Unterschiede zum Butatrien 6a, diesem sehr ähnlich ist. Anhand der uns vorliegenden Daten ist also eine genauere Strukturaufklärung des Umlagerungsproduktes des Butatriens 6a nicht möglich.

5.1.3. Isomerisierung des 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien zum Triphenylbenzofulven

Bei der Reduktion des 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butindiolis (4a) mit Kaliumjodid in Ethanol und kon-

zentrierter Schwefelsäure fällt im Filtrat des Butatriens 6a ein interessantes Nebenprodukt an. Nach Chromatographie können aus Benzol/Ethanol oder Aceton/Hexan in 20 % Ausbeute intensiv rot gefärbte Kristalle erhalten werden, deren physikalische Daten in der Tabelle 3 angegeben sind (Daten des Butatriens 6a s. Tabelle 2, S. 67).

Fp./° C	172-175
R _f (Benzol/Petrol- ether/Essigester 10:10:1)	0.6
IR	keine Kumulenbande um 2035 cm ⁻¹ neue Banden bei 1355 cm ⁻¹ und 700-800 cm ⁻¹
UV/VIS (Benzol) λ _{max} /nm (lgε)	276, 359 (4.35, 4.23)
MS (m/e)	416 (46.5 %, M ⁺) (80° C) keine peaks höherer Masse
¹ H-NMR (CDCl ₃) δ/ppm	3.5, 3.6, 3.86, 3.90 (OCH ₃ , Intens. 2.2:1.7:2.8:2) 6.19 (d, 2 Hz); 6.48 (d, 2 Hz), 6.63 (s), (Intens. 1:1:1), 6.7-7.7 (Aromat)

Tabelle 3 Physikalische Daten des Nebenproduktes des Butatriens 6a

Das Massenspektrum des Nebenproduktes unterscheidet sich von dem des Butatriens 6a, aber es treten keine peaks mit größeren Massenzahlen als der Molpeak auf. Da das Spektrum bei relativ niedriger Temperatur (80° C) aufgenommen wurde und für das Dimere Vb auch ein Dimeren-

molpeak angegeben wird¹¹⁵⁾, ist unwahrscheinlich, daß unser Nebenprodukt ein Butatriendimeres ist.

Das IR-Spektrum zeigt keine Kumulenbande im Bereich um 2000 cm^{-1} . Im Vergleich zum Butatrienspektrum treten neue Banden bei 1355 cm^{-1} und im Bereich zwischen 700 und 800 cm^{-1} auf, die genau den neuen Banden des Triphenylbenzofulvens¹¹⁹⁾ im Vergleich zum Tetraphenylbutatrien¹²⁰⁾ entsprechen.

Die längstwellige Absorption im Elektronenspektrum liegt mit 359 nm im Bereich derer des unsubstituierten Triphenylbenzofulvens ($350\text{ nm}^{100)$) und des Tetrabromtriphenylbenzofulvens ($370\text{ nm}^{100)$). Für das Dimere des Tetraphenylbutatriens (Va) wird dagegen eine längstwellige Absorption bei nur 307 nm angegeben^{115,117)}.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 10) finden sich im Aromatenbereich neben den Phenyl- und Arylsignalen, die auch beim Butatrien 6a auftreten (Abbildung 18, S. 90) Signale bei höherem Feld, die zu einem substituierten Phenylring (6.73 ppm) und zu drei isolierten Protonen (6.63 , 6.48 , 6.19 ppm , Bereich des H-1 Signals des Indens) gehören könnten. Im Bereich der Methoxyprotonen erscheinen vier Signale. Das Intensitätsverhältnis Aromatensignale zu Methoxysignalen ist 3.1 zu 1 .

Alle spektralen Daten des Nebenproduktes weisen auf eine Benzofulvenstruktur hin. Wir nehmen also an, daß bei der Reduktion des Diols 4a mit Kaliumjodid und Schwefelsäure ein Gemisch aus den vier Isomeren VIIIa, VIIIb, IXa, IXb (zwei Diastereomerenpaare, Abbildung 11) als Nebenprodukt entsteht.

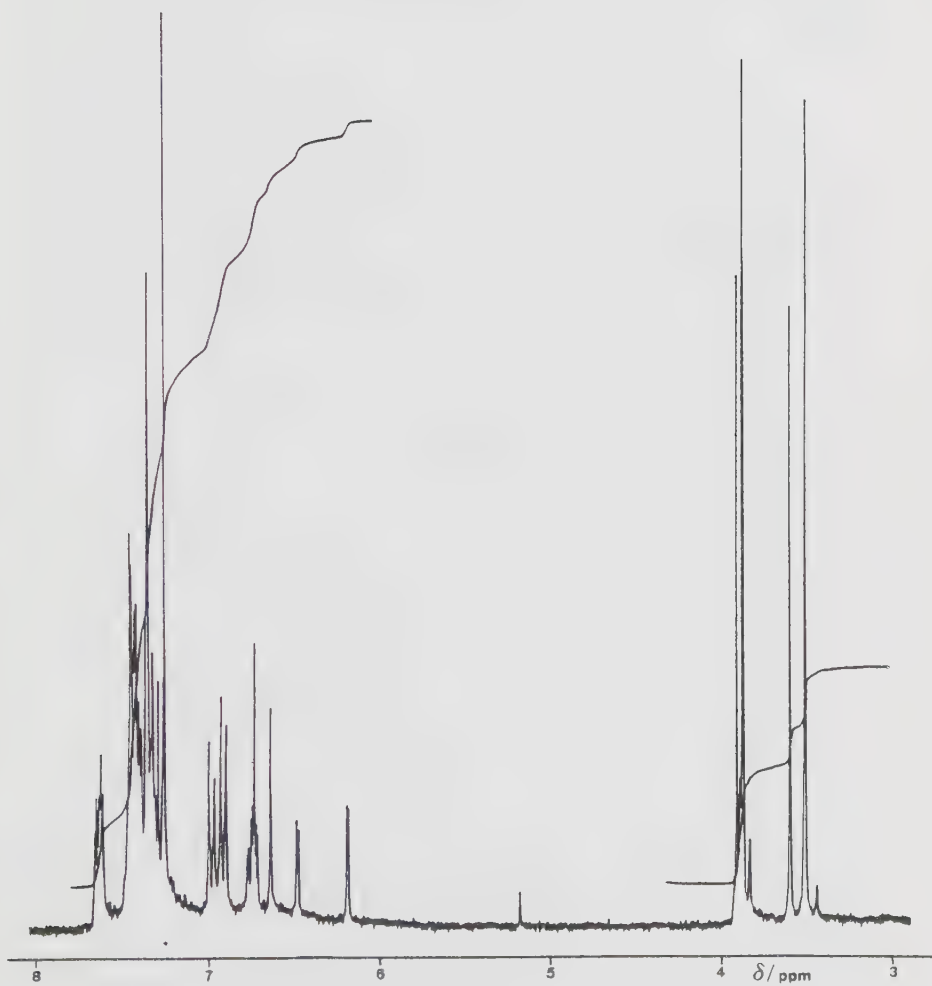


Abbildung 10 270 MHz ^1H -NMR-Spektrum des Bis-(4-methoxy)-triphenylbenzophenon (CDCl_3)

Da die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den Methoxysignalen mit 8 Hz bzw. 23 Hz zu groß erscheint, um durch cis,trans-Isomerie der Benzofulvene hervorgerufen zu sein, kann man die vier Methoxysignale den Positionen 1 bis 4 zuordnen, während sich jeweils die Positionen a und b im NMR-Spektrum nicht unterscheiden sollten.

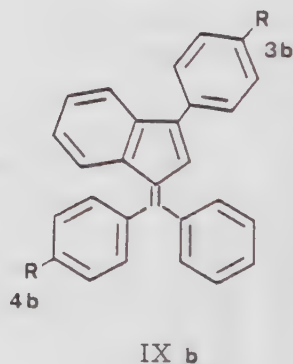
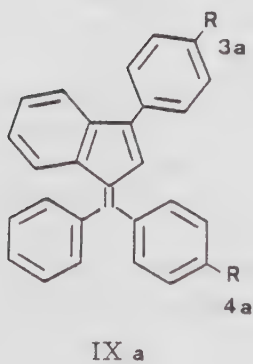
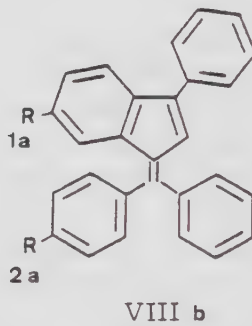
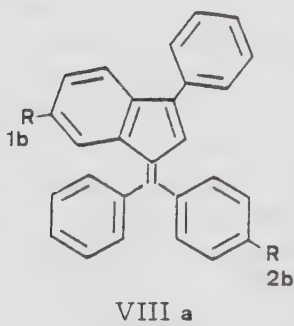


Abbildung 11 Isomere Bis-(4-methoxy)-triphenylbenzofulvene ($R = OCH_3$)

5.2. Infrarotspektren

5.2.1. Symmetrie der Kumulenschwingung und Intensität der Infrarotbanden

Für das Infrarotspektrum der Kumulene sind besonders die von den Streck- (Valenz-) schwingungen der Kumulenkette herrührenden Banden charakteristisch. Die Tabelle 4 zeigt die drei Streckschwingungen des Butatriengerüsts und die zwei Streckschwingungen mit höchster Frequenz des Hexapentaengerüsts; das Kumulengerüst ist dabei als vier- bzw. sechsatomiges lineares Molekül angenommen.

Schwingung	Anzahl der C=C Bindungen, deren Länge sich ändert	Wellenzahlen $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ a)
ν_1 	3	2085
ν_2 	2	1596
ν_3 	1	864
ν_1 	5	2100
ν_2 	4	1900

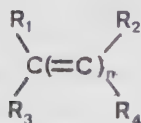
Tabelle 4 C=C Streckschwingungen im Butatrien und Hexapentaen
a) gemessene (Butatrien¹²¹⁾) bzw. berechnete (Hexapentaen^{74e)}) Wellenzahlen

Die Frequenzen der Schwingungen wurden für das Butatrien von MILLER und MATSUBARA¹²¹⁾ aus dem vollständig analysierten Infrarot- und Ramanspektrum entnommen und für

das Hexapentaen von FISCHER^{74e)} näherungsweise berechnet. Die Frequenz dieser Streckschwingung der Kumulenkette wächst mit der Anzahl der Doppelbindungen, die bei der Schwingung ihre Länge ändern.

Die Intensität einer Schwingungsbande im Infrarotspektrum ist von den Symmetrieeigenschaften der Schwingung abhängig. Voraussetzung für die Anregung einer Schwingung, also für das Auftreten einer Bande im Infrarotspektrum, ist ein sich während der Schwingung änderndes Dipolmoment. Nur ein schwingender elektrischer Dipol kann mit dem elektrischen Strahlungsfeld, charakterisiert durch seinen schwingenden elektrischen Vektor, in Wechselwirkung treten, so daß eine Energieübertragung stattfinden kann. Die Intensität der Absorption ist proportional dem Quadrat der Änderung des Dipolmomentes (eine quantitative Beziehung wurde von OVEREND¹²²⁾ gegeben). Die Absorptionsintensität der Valenzschwingung des Kumulengerüstes und damit die Extinktion der entsprechenden Banden im Infrarotspektrum ist also proportional $(\partial\mu/\partial r)^2$, dem Quadrat des Dipolmomentgradienten in Richtung der Doppelbindungskette. Beim Butatrien sind die Schwingungen ν_1 und ν_3 symmetrisch zum Inversionszentrum (Symmetrieklasse a_g), ν_2 ist asymmetrisch zum Inversionszentrum (b_{1u}). Entsprechend ist beim Hexapentaen ν_1 symmetrisch und ν_2 asymmetrisch. Die Schwingungen ν_1 und ν_3 des Butatriens sind deshalb IR-inaktiv und treten nur im Ramanspektrum auf, ν_2 dagegen ist im Infrarotspektrum sichtbar. Die Bande um 870 cm^{-1} sollte deshalb nur bei unsymmetrischen Butatrienen (Typ III bis V, Abbildung 12), die Bande um 1600 cm^{-1} auch bei symmetrischen Butatrienen (Typ I und II) auftreten. Diese Banden sind für unsere Kumulene jedoch diagnostisch nicht zu verwenden, da sie von den Deformationsschwingungen (um 1600 cm^{-1})

bzw. den C-H out of plane Schwingungen der Aromaten überdeckt werden. Diagnostisch wertvoll ist dagegen die Bande im Bereich um 2000 cm^{-1} , in dem keine weiteren Absorptionen auftreten. Diese symmetrische Valenzschwingung kann jedoch nur IR-aktiv werden, wenn die Symmetrie des Kumulens höchstens C_{2v} oder geringer ist, d.h. nur bei der cis-Form des symmetrischen Kumulens (Typ II) oder bei unsymmetrischen Kumulenen (Typ III bis V), weil nur dann eine Dipolmomentänderung in Richtung der Kumulenkohlenstoffkette bei der Schwingung möglich ist. Für die trans-Form des symmetrischen Kumulens (C_{2h}) sollte diese Schwingung IR-inaktiv sein¹²⁰⁾.



$n = 3$ Butatrien

$n = 5$ Hexapentaen

Typ

I	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4$
II	$R_1 = R_2, R_3 = R_4$
III	$R_1 = R_2, R_3 \neq R_4$
IV	$R_1 = R_3, R_2 = R_4$
V	$R_1 \neq R_2, R_3 \neq R_4$

Abbildung 12 Typen symmetrischer (I, II) und unsymmetrischer (III-V) Kumulene

5.2.2. Bedeutung der Infrarotbande bei 2000 cm^{-1}

Symmetrische Butatriene und Hexapentaene vom Typ II können also IR-Banden um 2000 cm^{-1} , verursacht durch ihre cis-Form, aufweisen, ebenso wie alle unsymmetrischen Kumulene.

Die Unterscheidung von cis- und trans-Form mit Hilfe der IR-Bande um 2000 cm^{-1} ist bisher erst in zwei Fällen gelungen. Das 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(3-nitrophenyl)-butatrien, dessen cis- und trans-Form isoliert wurde¹⁷⁾, zeigte im Infrarotspektrum um 2000 cm^{-1} keine Absorptionen. Für die isolierten cis- und trans-Formen von 1.4-Dimethylbutatrien²¹⁾, 2.2.7.7-Tetramethyl-1.3.6.8-tetraphenyl-3.4.5-octatrien²³⁾ und 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(2-pyridyl)-butatrien²⁰⁾ wurden die Infrarotbanden nicht angegeben. Nur für die isolierten cis-Formen von Bis-(2-nitrodiphenyl)-butatrien^{16,120)} und 1.4-Dibrom-1.4-bis-(4-methylphenyl)-butatrien¹⁹⁾ wurden IR-Absorptionen bei 2041 cm^{-1} bzw. 2035 cm^{-1} gefunden, die in den entsprechenden trans-Formen fehlten.

Außer in diesen Fällen ist die charakteristische Absorption um 2000 cm^{-1} bei symmetrischen Butatrienen und Hexapentaenen in einigen weiteren Fällen gefunden worden (Tabelle 5). Die von uns synthetisierten symmetrischen Kumulene 6a, 6b, 7a und 7c zeigen ebenfalls diese Absorption. Die Wellenzahlen liegen bei den voll aromatischen Butatrienen um 2035 cm^{-1} , bei den entsprechenden Hexapentaenen um 2000 cm^{-1} . Die Wellenzahlen der alkylsubstituierten Butatriene liegen in einem größeren Bereich, zwischen 1955 cm^{-1} und 2070 cm^{-1} .

Bei sehr vielen anderen symmetrischen Butatrienen und Hexapentaenen dagegen fehlt diese Infrarot-Absorption^{22,120)}.

$R_1R_2C=C=C=CR_1R_2$			
R_1	R_2	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Lit.
			
		2010 (Raman)	112)
cis 2-NO ₂ -diphenylen		2041	16)
Adamantan		2067 (Raman)	89)
cis 4-CH ₃ -phenyl	Br	2035	19)
4-CH ₃ -phenyl	phenyl	2035	22)
<u>6a</u> 4-OCH ₃ -phenyl	phenyl	2038	
<u>6b</u> 4-NO ₂ -phenyl	phenyl	2038	
i-propyl	phenyl	2020	96f)
H ₃ C-CHBr	phenyl	2035	96g)
C ₆ H ₄ CH ₂ C(CH ₃) ₂	phenyl	1955	89)
<u>6d</u> C(CH ₃) ₃	phenyl	1955	
$R_1R_2C=C=C=C=CR_1R_2$			
<u>7a</u> 4-OCH ₃ -phenyl	phenyl	2000	
<u>7c</u> 4-CH ₃ -phenyl	phenyl	1995	

Tabelle 5 Symmetrische Butatriene und Hexapentaene mit der charakteristischen $\bar{\nu}_{\text{IR}}$ -Frequenz bei Wellenzahlen um 2000 cm⁻¹

5.2.3. Halbquantitative Analyse der Infrarotspektren

Alle von uns synthetisierten symmetrischen und unsymmetrischen Butatriene und Hexapentaene haben die Infrarotbande der symmetrischen Kumulenstreckschwingung (Abbildung 13-15). KUHN und FISCHER⁷⁹⁾ haben die relative Intensität der Infrarotbande um 2035 cm^{-1} des auch von uns synthetisierten Butatriens 6c bestimmt, so daß ihre Werte relativer Intensitäten einiger unsymmetrischer Butatriene mit unseren verglichen werden können (Tab. 6). Intensitätsmessungen bei Infrarotspektren sind jedoch problematisch. Die oben erwähnten Zusammenhänge zwischen Dipolmomentänderung und Intensität der Infrarotbande gelten streng nur für die integrale Extinktion (Fläche unter der Absorptionskurve), wobei noch die durch die endliche und mit der Frequenz sich ändernde Spaltbreite des Gerätes bedingten Verzerrungen korrigiert werden müßten¹²³⁾. Doch auch die Bestimmung der absoluten Intensität durch die Messung der Extinktion im Bandenmaximum, die ja auch bei der Elektronenspektroskopie üblich ist, ist in der Infrarotspektroskopie wesentlich schwieriger. Da die Empfindlichkeit der Geräte geringer ist, wird für die Intensitätsbestimmung schwacher Banden eine etwa zehnprozentige Lösung benötigt, was bei der geringen Löslichkeit der Kumulene nicht realisierbar ist. So bleibt nur die Messung in Preßlingen übrig, die nur die Bestimmung relativer molarer Intensitäten zuläßt. Hierbei erschweren die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse die Lichtstreuung am Preßling (besonders bei hohen Wellenzahlen), Konzentrationsinhomogenitäten und unterschiedliche Dicke der Preßlinge. Verbessert werden könnten die Ergebnisse durch Zugabe von inneren Standards. Eine Fehlerrechnung ergibt außerdem, daß der relative Fehler von der Größe der Extinktion abhängt. Bei kleinen

Nr.	-butatrien	IR-Bande (cm ⁻¹)	Intensität	
			lg(I ₀ /I) / n	relativ ^{b)}
<u>6a</u>	1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-	2038	13000	0.44
<u>6b</u>	1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-nitrophenyl)-	2038	9000	0.30
<u>6c</u>	1.4-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-	2038	47000	1.58
<u>6d</u>	1.4-Diphenyl-1.4-bis-tert.butyl-	1955	8000	0.27
	1.1-Diphenyl-4.4-bis-(4-methoxyphenyl)- ^{a)}	2038	20000	0.67 0.62 ⁷⁹⁾
	-hexapentaen			
<u>7a</u>	1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-	2000	16000	0.54
<u>7c</u>	1.6-Diphenyl-1.6-bis(4-methylphenyl)-	1995	18000	0.61
<u>7d</u>	1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-	1985	48000	1.62
<u>7e</u>	1.6-Diphenyl-1-(4-methylphenyl)-6-(4-fluorphenyl)-	2000	46000	1.55
	1.1-Diphenyl-6.6-bis-(6-methoxyphenyl)- ^{a)}	2000	30000	1.0

Zum Vergleich:

-butatrien	
Triphenyl-(4-nitrophenyl)-	1.0 ⁷⁹⁾
1.1-Diphenyl-4-diphenylen-	0.78 ⁷⁹⁾
1.1-Diphenyl-4-(2-nitro-diphenylen)-	1.84 ⁷⁹⁾
1.4-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-(3-nitrophenyl)-	0.89 ⁷⁹⁾

Tabelle 6 Relative molare Intensität der charakteristischen IR-Bande von Butatrienen und Hexapentaenen
^{a)} Substanz von W. Münch zur Verfügung gestellt
^{b)} bezogen auf 6c, Intensität = 1.58

und auch bei großen Werten der Extinktion wird der relative Fehler der Extinktionsmessung groß.

Der relative Fehler der Intensitätsbestimmung bei unseren Kumulenen wird auf ca. $\pm 5\%$ geschätzt.

Die von KUHN und FISCHER⁷⁹⁾ angegebenen relativen molaren Intensitäten wurden ebenfalls aus mit Kaliumbromidpreßlingen aufgenommenen Spektren gewonnen. Der Fehler ihrer Messungen dürfte deshalb in ähnlicher Höhe wie der unserer Messungen liegen.

Die Zulässigkeit des Vergleichs der Intensitätswerte von KUHN und FISCHER⁷⁹⁾ mit den von uns gemessenen Werten wird auch am 1.1-Diphenyl-4.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien deutlich, für das KUHN und FISCHER eine relative molare Intensität der IR-Bande von 0.62 angeben, während unsere Messung 0.67 ergibt (bezogen auf das Butatrien 6c mit der Intensität 1.58).

Die Ergebnisse der Analyse der IR-Spektren lassen sich zusammenfassen:

- 1) Die symmetrischen aromatischen Butatriene und Hexapentaene, bei denen ja nur die cis-Form zur Dipolmomentänderung längs der Kumulenkette bei der Streck-schwingung und damit zur Intensität der charakteristischen IR-Bande beiträgt, haben deutlich geringere relative Intensitäten als die unsymmetrischen Kumulene vom Typ IV (1.1-Diphenyl-4.4-bis-(4-methoxyphenyl)-kumulen und 1.1-Diphenyl-4-diphenylen-butatrien). Die unsymmetrischen Kumulene des Typs III (6c, 7d, 7e) haben erwartungsgemäß die höchsten relativen Intensitäten.

- 2) Die Intensität hängt fast nur von der Geometrie, nicht aber von der Art (vom Dipolmoment) des Substituenten, also auch nicht vom Dipolmoment des Kumulens ab. So sind die relativen molaren Intensitäten bei den symmetrisch mit Methoxy- bzw. Methylgruppen substituierten Hexapentaenen 7a und 7c fast gleich, ebenso wie die Intensitäten bei den unsymmetrisch mit Methoxy- und Nitrogruppen (7d) bzw. Methyl- und Fluorgruppen (7e) substituierten Hexapentaenen fast gleich sind.

Bei Kumulenen mit gleichen Substituenten aber unterschiedlicher Geometrie (6a und 1.1-Diphenyl-4.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien bzw. 7a und 1.1-Diphenyl-6.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen) sind dagegen die Intensitäten sehr unterschiedlich.

- 3) Die Wellenzahlen der Streckschwingung der aromatischen Kumulene haben für Butatriene und für Hexapentaene jeweils einen charakteristischen Wert (2038 cm^{-1} für Butatriene, $1985\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ für Hexapentaene), die Intensität dieser IR-Schwingung wird jedoch von der Kettenlänge der Kumulene wenig beeinflusst. So haben die Kumulene 6a und 7a bzw. 6c und 7d sehr ähnliche Intensitäten. Nur bei den Kumulenen vom unsymmetrischen Typ IV, 1.1-Diphenyl-4.4-(bzw. 6.6)-(4-methoxyphenyl)-butatrien (bzw. -hexapentaen), haben Trien und Pentaen unterschiedliche Intensitäten.

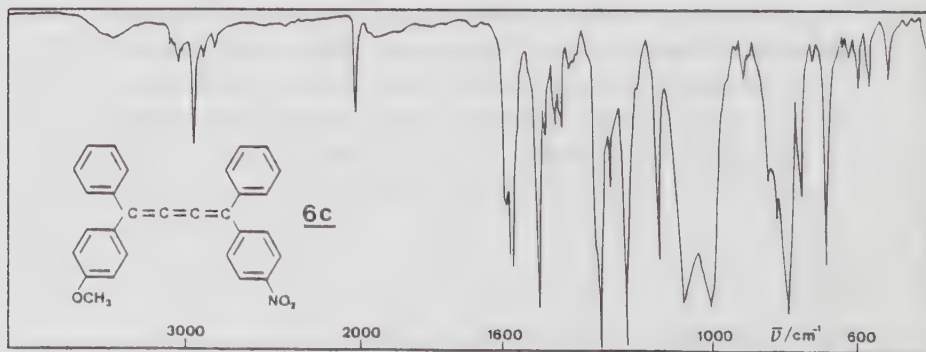
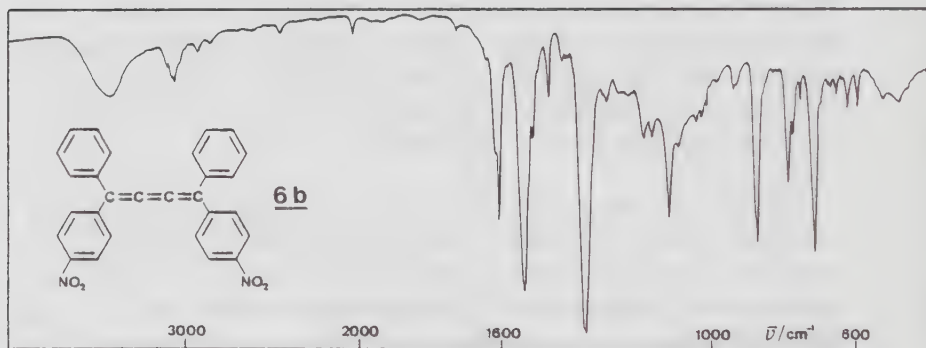
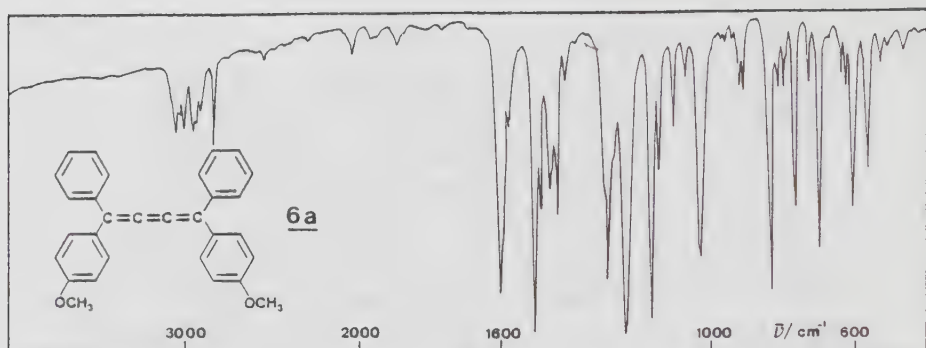


Abbildung 13 IR-Spektren (KBr) der Butatriene **6a**, **6b** und **6c**

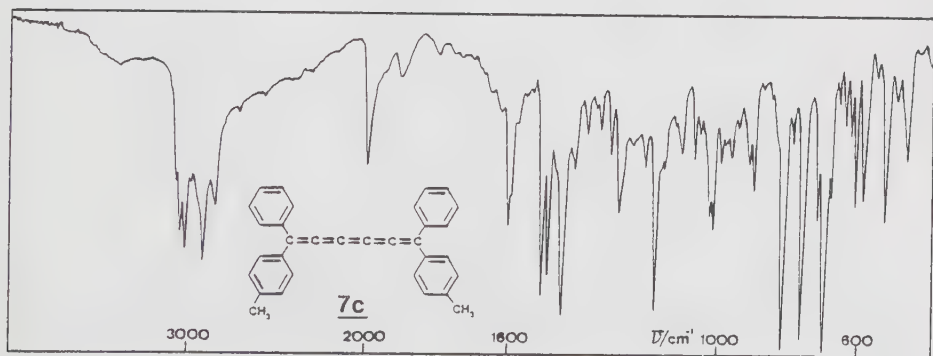
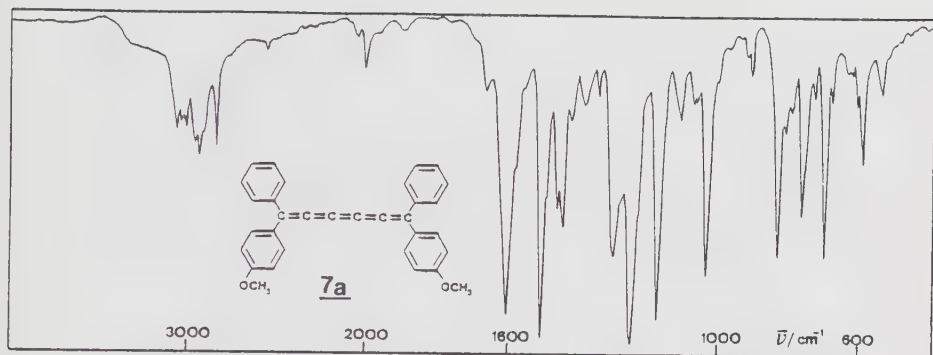


Abbildung 14 IR-Spektren (KBr) der Hexapentaene 7a und 7c

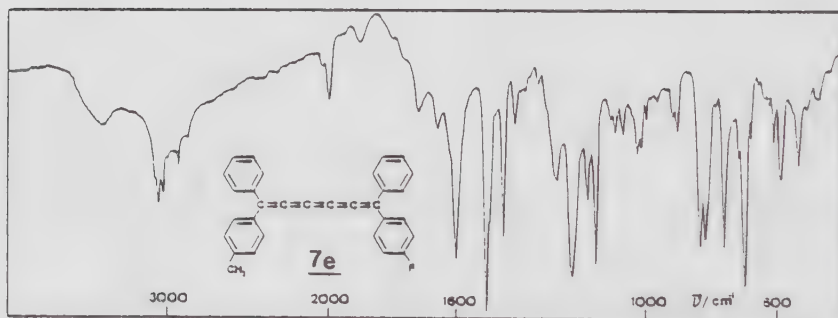
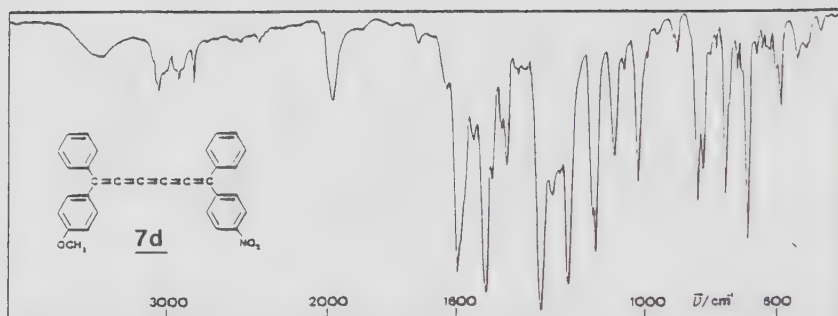


Abbildung 15 IR-Spektren (KBr) der Hexapentaene 7d und 7e

5.3. Elektronenspektren

5.3.1. Allgemeines

Die Werte der längstwelligsten Absorptionen im Elektronenspektrum der Kumulene mit ungerader Anzahl an Doppelbindungen nehmen mit der Zahl der Doppelbindungen wesentlich stärker zu und liegen höher als bei entsprechenden Polyenen und auch Polyinen (Tabelle 7).

Anzahl der Doppelbindungen	Tetraphenylkumulene $\lambda_{\max}/\text{nm}$	Tetraphenylpolyene
1		313 ¹²⁴⁾
2	265 ¹²⁵⁾	343 ¹²⁴⁾
3	420 ⁹⁷⁾	375 ¹²⁶⁾
4	422 ¹²⁵⁾	392 ¹²⁴⁾
5	488 ⁹⁷⁾	434 ¹²⁴⁾
6		457 ¹²⁴⁾
7	557 ^{74e)}	
9	663 ^{74e)}	

Tabelle 7 Längstwellige Absorptionen im Elektronenspektrum von Tetraphenylkumulenen und -polyenen

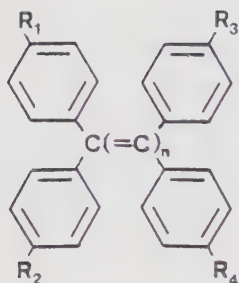
Die Elektronenspektren stehen also nicht im Einklang mit der einfachen Vorstellung, die Kumulene setzten sich aus zwei voneinander unabhängigen, konjugierten π -Systemen zusammen.

Die $\lambda_{\max}$ -Werte der Tetraphenylkumulene lassen sich dagegen gut mit den mit der einfachen HMO-Theorie berechneten HOMO-LUMO-Orbitaldifferenzen korrelieren^{74f)}. Im allgemeinen sind die längstwelligsten Absorptionen der Kumulene intensiv und nehmen mit zunehmender Kettenlänge noch an Intensität zu.

5.3.2. Elektronenspektren der Arylbutatriene und Arylhexapentaene

Die Elektronenspektren der von uns synthetisierten Butatriene und Hexapentaene zeigen das für Arylkumulene typische Erscheinungsbild. Die längstwellige Absorptionsbande liegt zwischen 439 nm für das gelbe Butatrien 6a und 523 nm für das rot-violette Pentaen 7d. Sie ist intensiv, mit molaren Extinktionskoeffizienten von 20000 bis 65000, und relativ breit. Die Hexapentaene haben zwei weitere, wesentlich schwächere Banden etwa bei 430 nm und 360 nm. Im Bereich von 255 nm bis 290 nm treten bei den Butatrienen eine und bei den Hexapentaenen zwei Banden auf (Abbildungen 16, 17).

Einen entscheidenden Einfluß auf die längstwellige Absorption der Arylkumulene haben die Substituenten in der erwarteten Weise. Die $\lambda_{\max}$ -Werte nehmen in der Reihe Halogen-, Alkyl-, Methoxy-, Nitrogruppe zu, die Anzahl der Substituenten hat wenig Einfluß, Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Effekten (Methoxy-, Nitrogruppe) erhöhen den $\lambda_{\max}$ -Wert (Tabelle 8).



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Trien n=3	Pentaen n=5
				$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	

H	OCH ₃	H	OCH ₃	439	506
H	H	OCH ₃	OCH ₃	435 ^{a)}	
H	NO ₂	H	NO ₂	462	522
H	OCH ₃	H	NO ₂	469	523
H	CH ₃	H	CH ₃		493
H	CH ₃	H	F		489

Zum Vergleich:

H	H	H	H	420 ⁹⁷⁾	488 ⁹⁷⁾
H	H	H	OCH ₃		502 ⁹⁷⁾
H	H	H	NO ₂		512 ⁷⁷⁾
H	CH ₃	H	CH ₃	429 ²²⁾	

Tabelle 8 Längstwellige Absorptionen im Elektronenspektrum von Tetraarylbutenatrienen und -hexapentaenen

^{a)} Substanz von W. Münch zur Verfügung gestellt

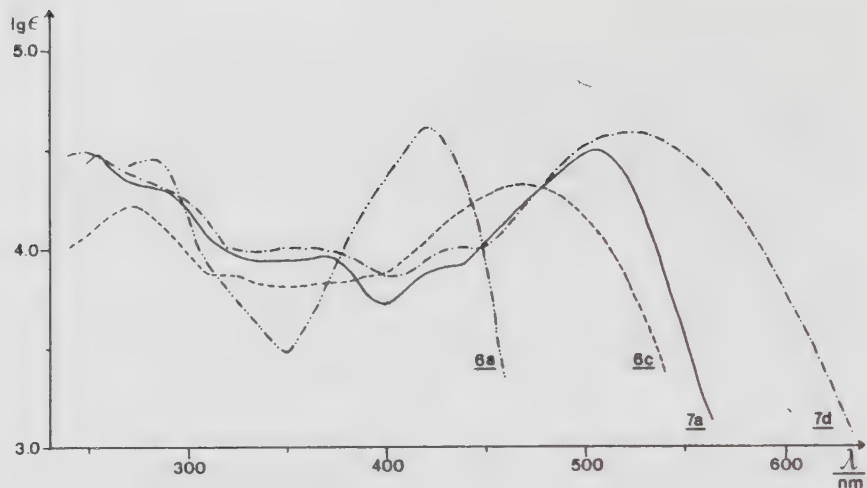


Abbildung 16 Elektronenspektren der Kumulene 6a (in Benzol),
6c, 7a und 7d (in Chloroform)

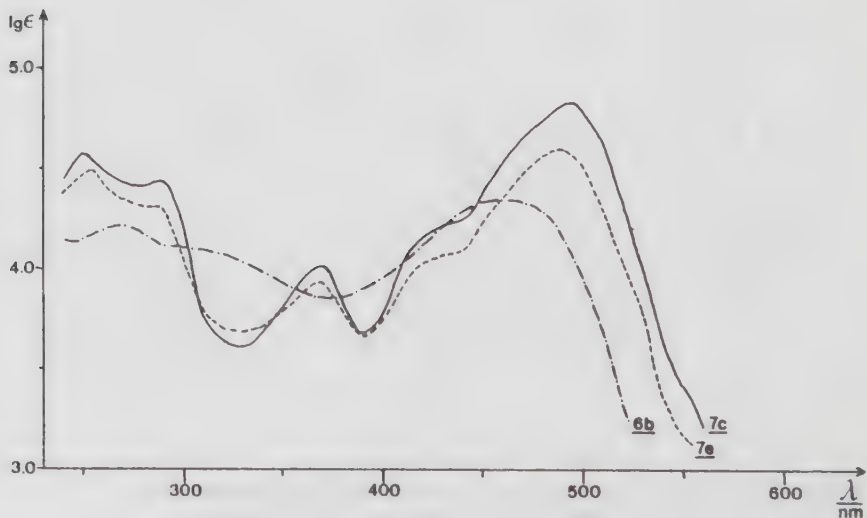


Abbildung 17 Elektronenspektren der Kumulene 6b, 7c
und 7e (in Chloroform)

5.4. ^1H -NMR-Spektren

Die folgenden Abbildungen 18 bis 24 zeigen die ^1H -NMR-Spektren (270 MHz) der von uns synthetisierten Kumulene 6a, 6c, 6d, 7a, 7c, 7d und 7e (* : Lösungsmittel).

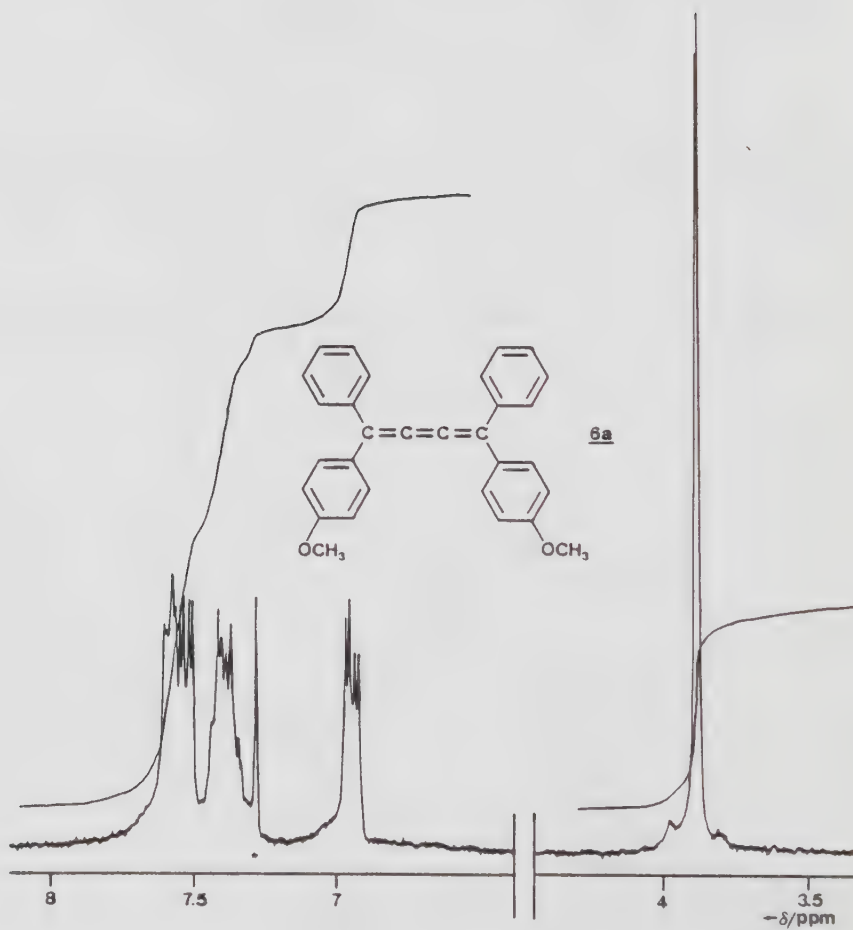


Abbildung 18 ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **6a**

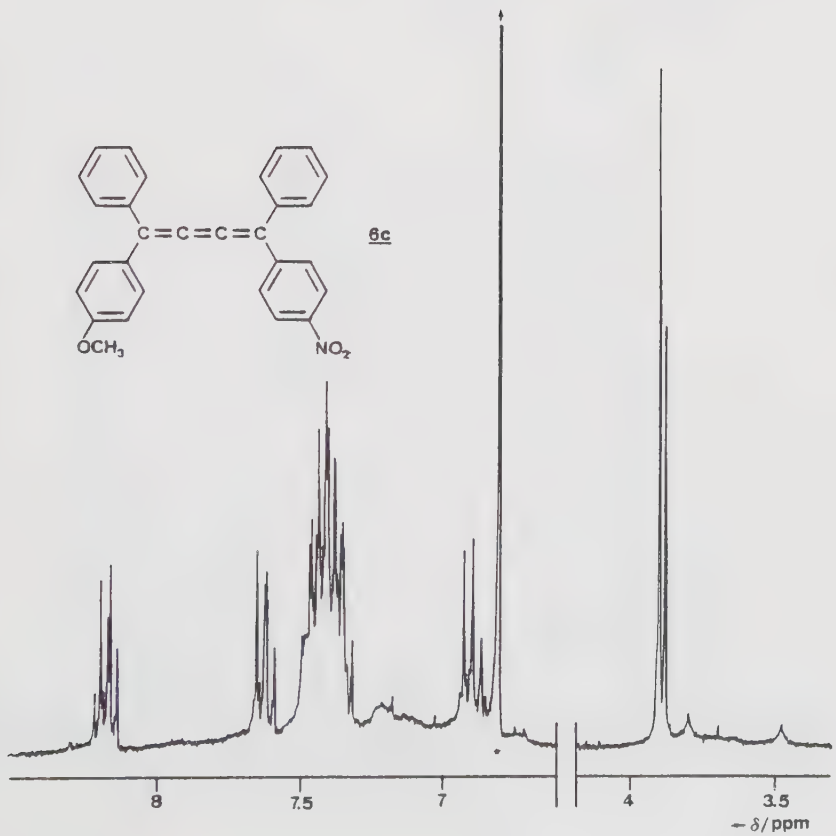


Abbildung 19 ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **6c**

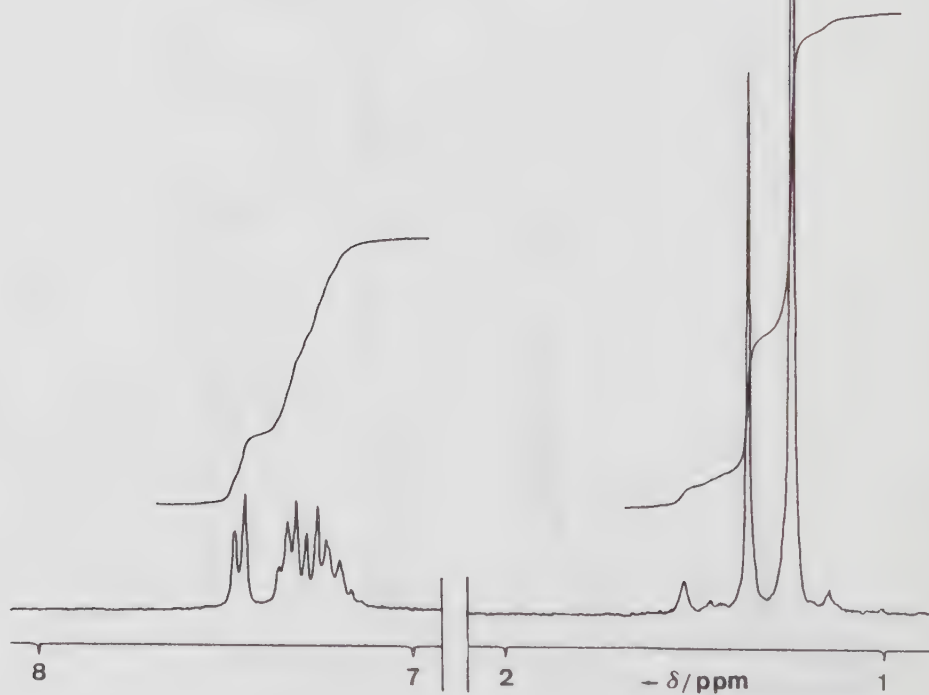
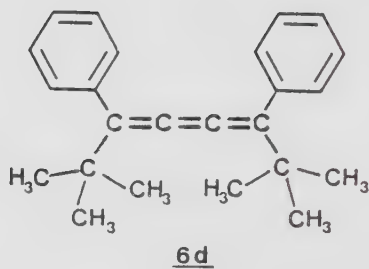


Abbildung 20 ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 6d

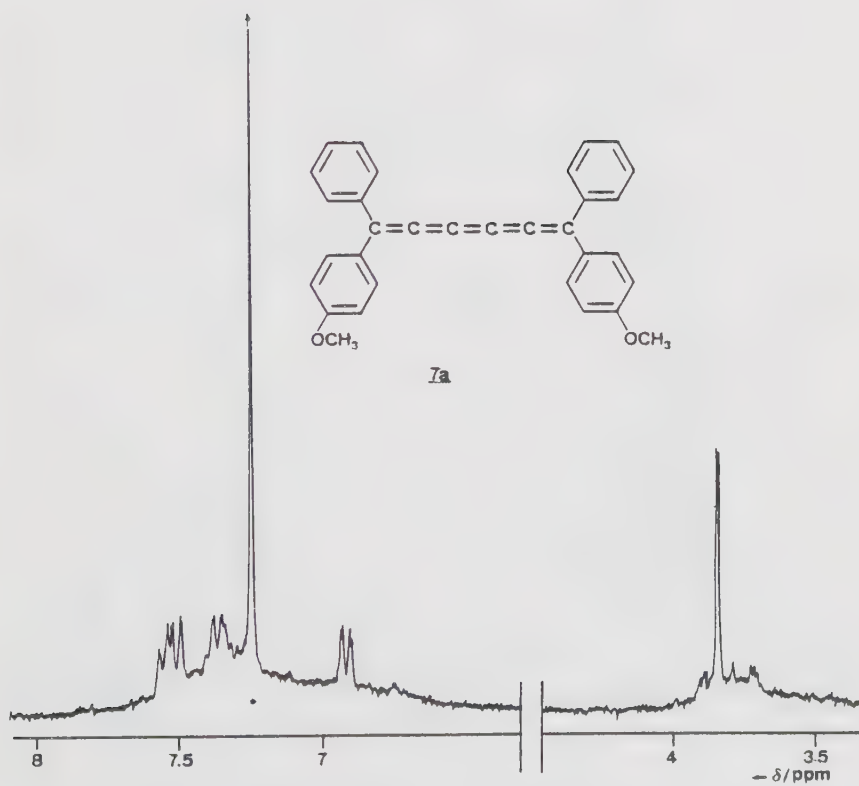


Abbildung 21 ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **7a**



Abbildung 22 ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 7c

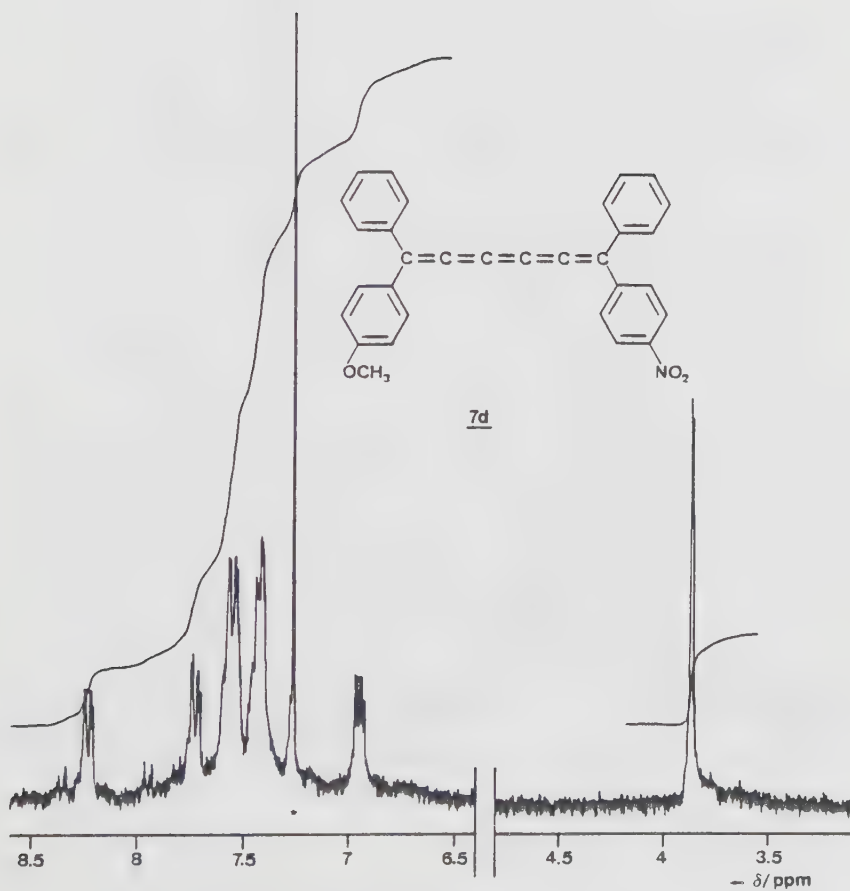


Abbildung 23 ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **7d**

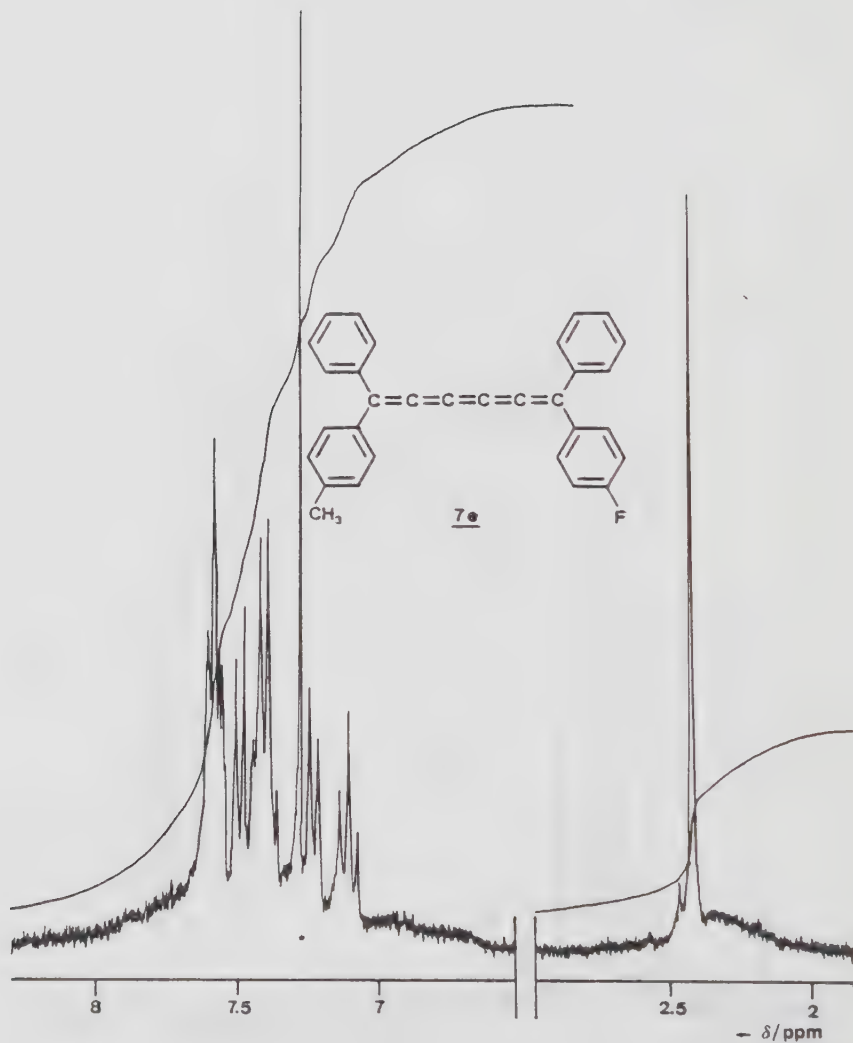


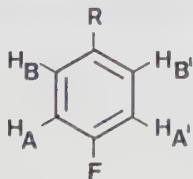
Abbildung 24 ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **7e**

5.4.1. Interpretation des Aromatenteils der Spektren

Der Aromatenteil der ^1H -NMR-Spektren der Kumulene weist eine komplizierte Multiplettstruktur auf. Er besteht aus den Signalen des monosubstituierten Phenylringes und des para-disubstituierten Phenylringes; für die unsymmetrisch substituierten Kumulene 6c, 7d und 7e aus zwei chemisch ähnlichen monosubstituierten Phenylringen und zwei chemisch stärker unterschiedlichen para-disubstituierten Phenylringen; beim fluorsubstituierten Hexapentaen 7e kommen noch ^1H - ^{19}F -Kopplungen hinzu.

Um die Spektren der Kumulene interpretieren zu können, wurden auch die ^1H -NMR-Spektren und ^{19}F -NMR-Spektren von Fluor-4-brom-benzol, 4-Fluor-benzophenon und das ^1H -NMR-Spektrum von 4-Methyl-benzophenon aufgenommen.

Fluor-4-brom-benzol und der para-disubstituierte Phenylring des 4-Fluor-benzophenon stellen ein AA'BB'X-System dar. Als Spektrum höherer Ordnung ist der Protonenteil dieses Spinsystems nicht ohne weiteres zu analysieren. Die aus den entsprechenden ^{19}F -NMR-Spektren leicht zu entnehmenden Kopplungskonstanten $J_{\text{H(A)}-\text{F}} = 8.5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{H(B)}-\text{F}} = 4.7 \text{ Hz}$ für das disubstituierte Benzol und $J_{\text{H(A)}-\text{F}} = 8.5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{H(B)}-\text{F}} = 5.6 \text{ Hz}$ für das Benzophenon lassen sich jedoch auch im Protonenspektrum wiederfinden.



R = Br

$$J_{\text{H(A)}-\text{F}} = 8.5 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H(B)}-\text{F}} = 4.7 \text{ Hz}$$

R = CO-C₆H₅

$$J_{\text{H(A)}-\text{F}} = 8.5 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H(B)}-\text{F}} = 5.6 \text{ Hz}$$

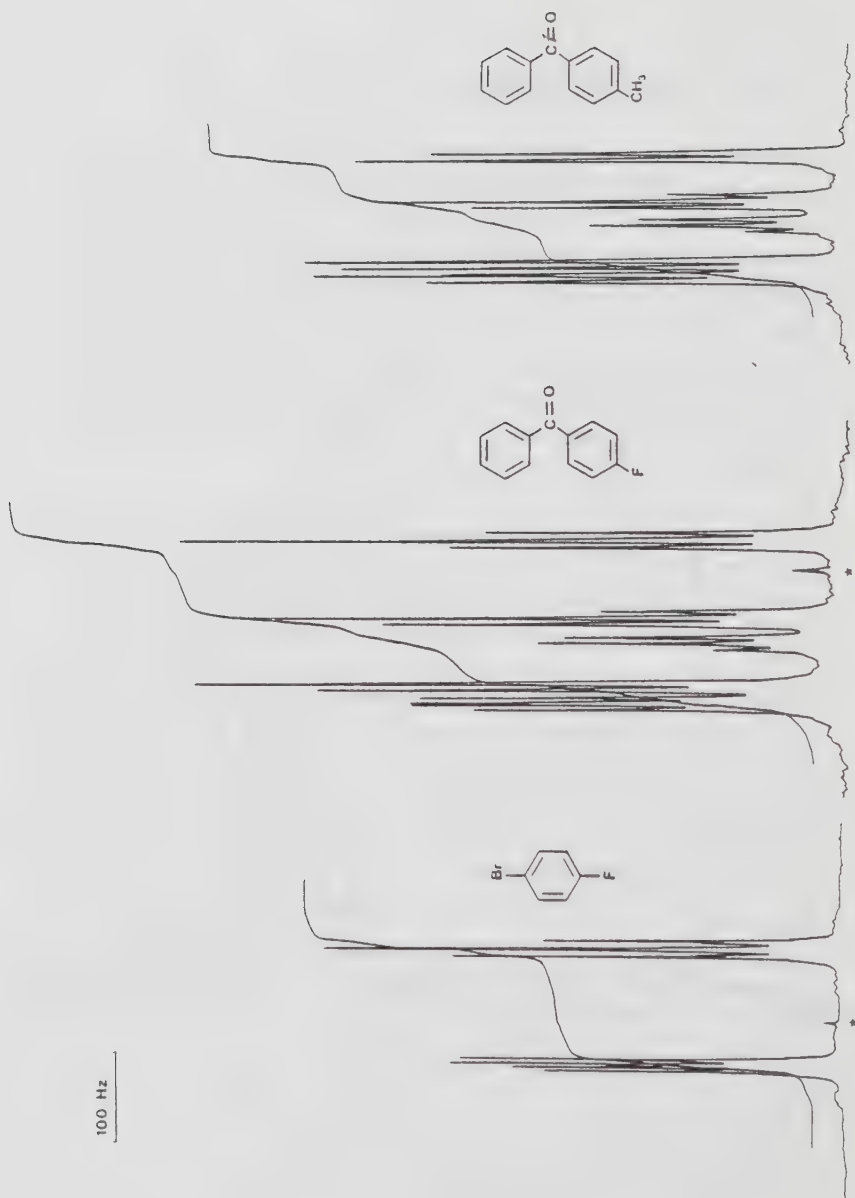


Abbildung 25 270 MHz ^1H -NMR-Spektren von Brom-4-fluorbenzol, 4-Fluorbenzophenon und 4-Methylbenzophenon (Aromatenbereich) in CDCl_3

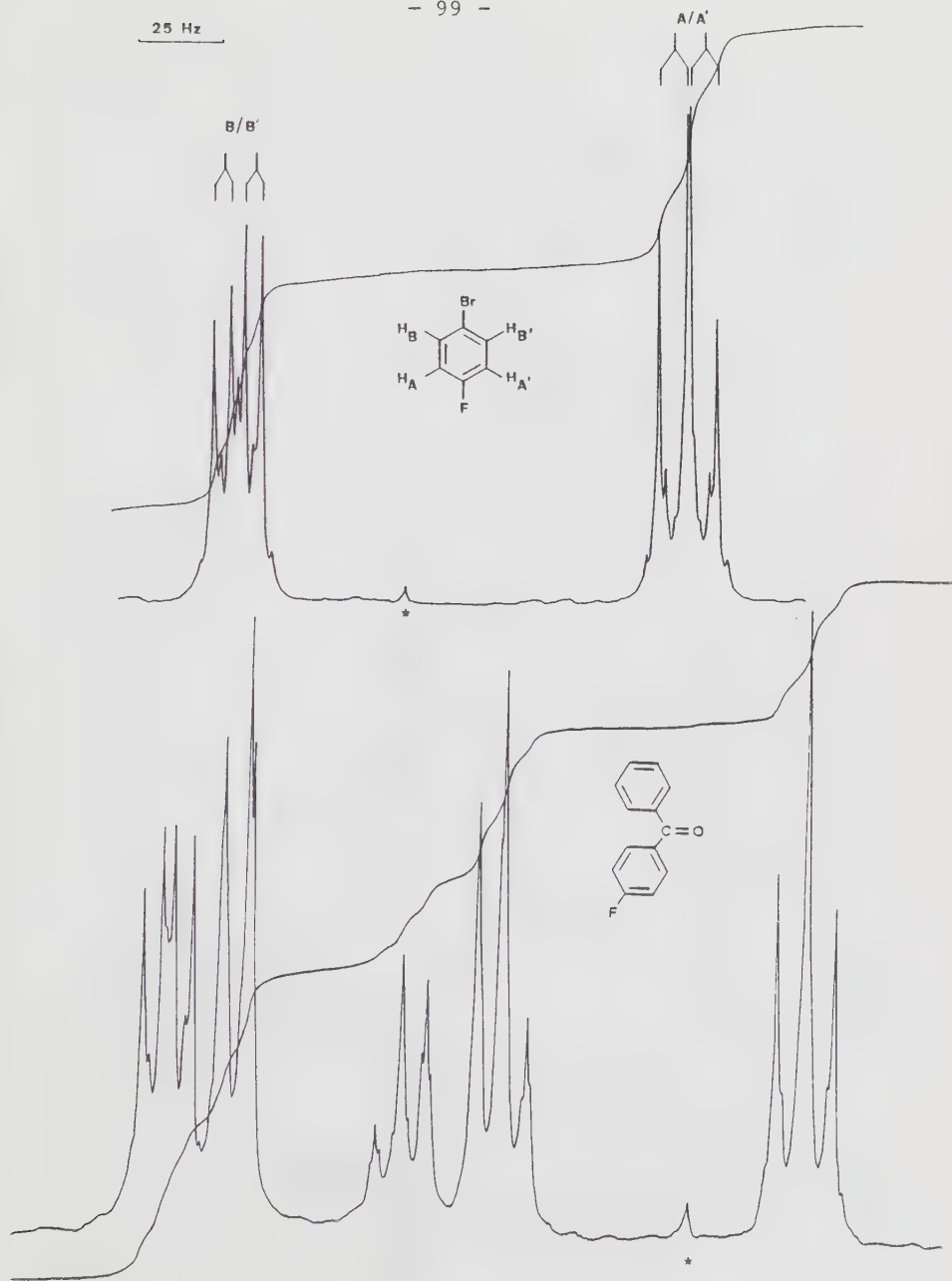


Abbildung 26. 270 MHz ^1H -NMR-Spektren von Brom-4-fluorbenzol

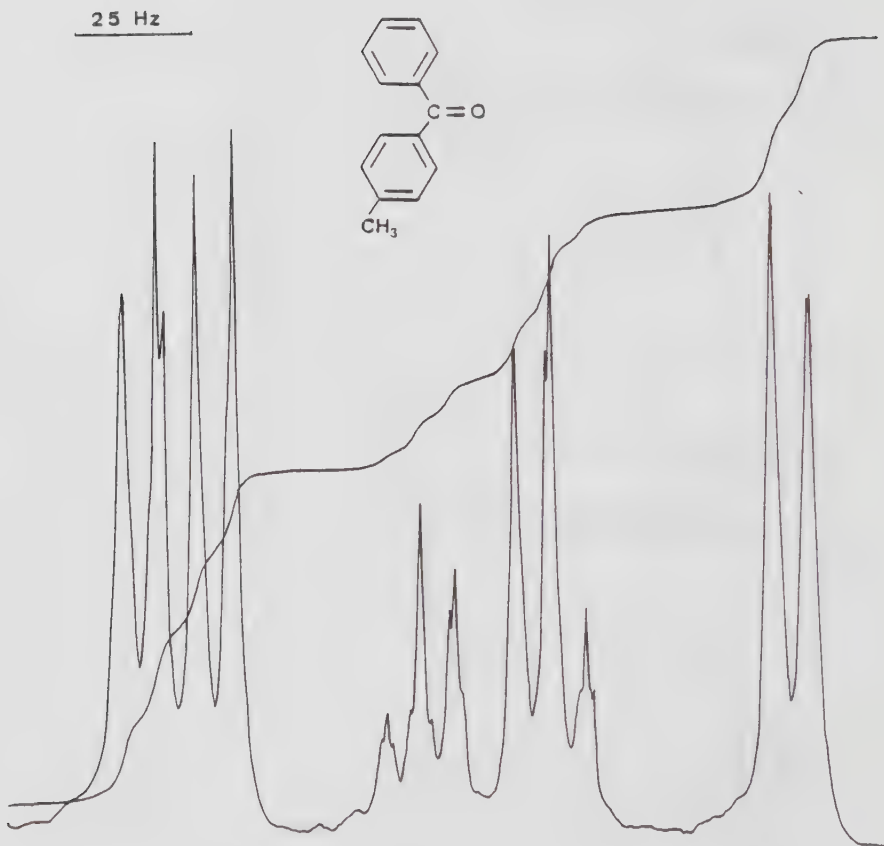


Abbildung 27 270 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 4-Methylbenzophenon (Aromatenbereich) in CDCl_3

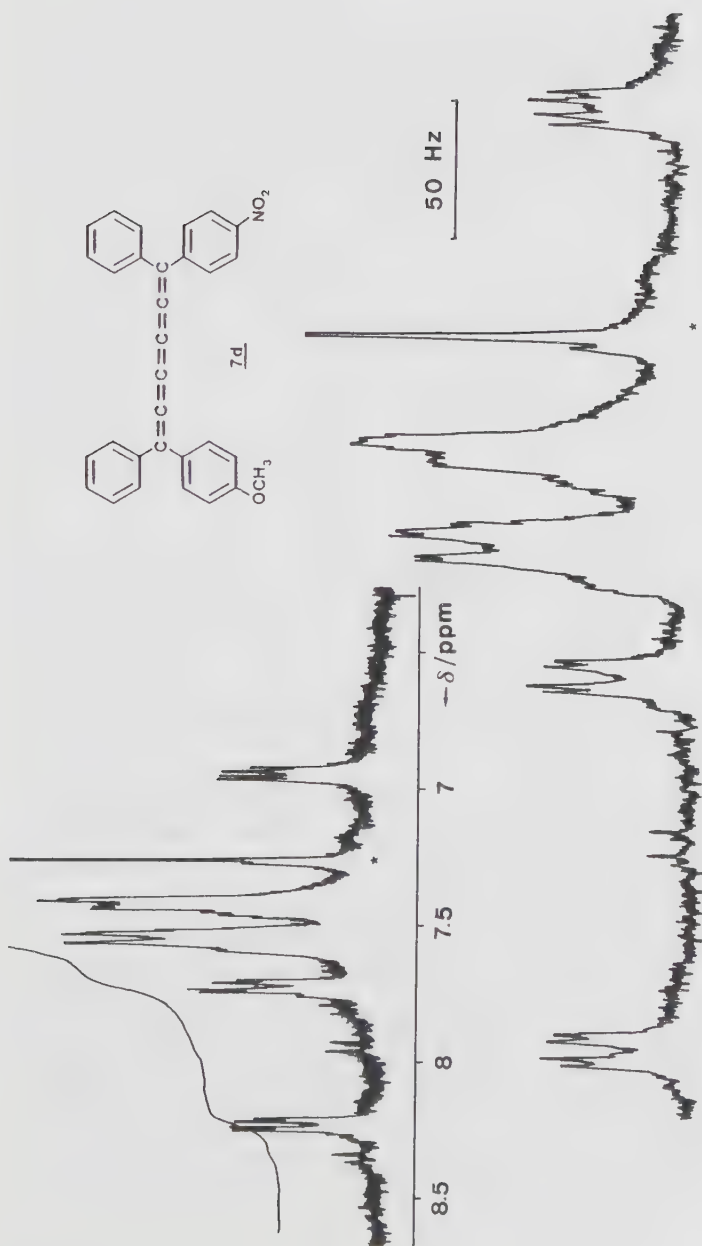


Abbildung 28 ¹H-NMR-Spektrum (Aromatenbereich) von **7d** (CDCl₃)

Aus dem Vergleich des Spektrums von Fluor-4-brom-benzol mit dem des 4-Fluorbenzophenon ergeben sich die Signale, die zum monosubstituierten Phenylring des 4-Fluor-benzophenon gehören und nahezu unverändert auch beim 4-Methylbenzophenon auftreten. Die Signalintensitäten 2 H (H_B), 5 H (Phenylring) und 2 H (H_A) stützen ebenfalls diese Zuordnung.

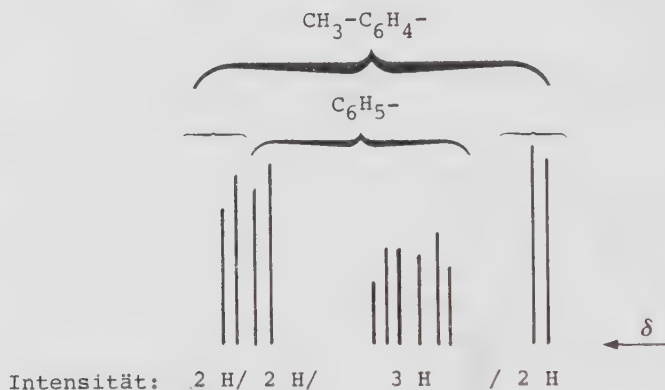


Abbildung 29 Aromatenteil des ^1H -NMR-Spektrums des 4-Methylbenzophenon, schematisch

Eine sehr ähnliche Multipllettstruktur wie beim 4-Methylbenzophenon findet sich beim bis-p-methylphenyl substituierten Hexapentaen 7c (Abb. 22), mit geringen Abweichungen für den monosubstituierten Phenylring.

Das bis-p-methoxyphenyl substituierte Butatrien 6a (Abbildung 18) zeigt die gleiche Multipllettstruktur wie das Pentaen 7c, jedoch sind hier die Signale verdoppelt (besonders deutlich zu sehen an den Signalen bei höchstem Feld), als Folge der cis,trans-Isomerie, weshalb auch das Methoxysignal aufgespalten ist.

Der Aromatenteil des Spektrums des unsymmetrisch mit 4-Fluorphenyl- und 4-Methylphenylgruppen substituierten Hexapentaens 7e (Abbildung 24) stellt eine Addition der Spektren des 4-Methylbenzophenons und des 4-Fluorbenzophenons dar. Die eine Hälfte der Signale der im Vergleich zum symmetrischen bis-paramethylphenyl substituierten Pentaen 7c zusätzlichen p-Fluorphenylgruppe erscheint deutlich bei höchstem Feld. Das unsymmetrische 4-Methoxyphenyl-4-nitrophenyl-hexapentaen (7d) (Abb. 23) zeigt wie das Butatrien 6a wieder eine Verdopplung der Signale (das Signal der Methoxygruppe ist ebenfalls aufgespalten). Besonders deutlich sieht man die zusätzlichen Signale der p-Nitrophenylgruppe, die bei tiefstem Feld erscheinen.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren aller Kumulene miteinander und mit den Spektren der 4-Methyl- und 4-Fluorbenzophenone ermöglicht also zusammengefaßt folgende Interpretationen des komplizierten Aromatenteils:

- 1) die Reihenfolge der Signalgruppen (mit steigendem Feld) ist: p-disubstituierter Aromat (erste Hälfte), Phenylgruppe, p-disubstituierter Aromat (zweite Hälfte)
- 2) bei unsymmetrisch substituierten Kumulenen erscheint die zweite Hälfte der Fluorphenylsignale bei höchstem Feld, die erste im Bereich der Phenylgruppe; die Nitrophenylsignale dagegen erscheinen deutlich getrennt von allen übrigen bei tiefstem Feld
- 3) bei allen Kumulenen, deren Methoxysignale Aufspaltungen für die cis,trans-isomeren Formen zeigen, erscheinen auch die Signale mindestens der p-disubstituierten Phenylringe verdoppelt, bei den Signalen der mono-substituierten Phenylringe ist diese Verdoppelung nicht mehr deutlich zu sehen, aber wahrscheinlich.

5.4.2. Verschiebungsdifferenz der cis,trans-isomeren Methoxy- und Methylgruppen

Während enantiotope Kerne, deren Umgebungen spiegelbildlich äquivalent sind, nur ein einziges NMR-Signal liefern, sind diastereotope Kerne nicht äquivalent und können in jeder diastereotopen Position ein unterschiedliches NMR-Signal hervorrufen. Die Größe der Differenz der chemischen Verschiebungen dieser Signale hängt davon ab, wie unterschiedlich die chemischen Umgebungen der diastereotopen Kerne sind. Die Verschiebungsdifferenz ist außerdem lösungsmittelabhängig und der Magnetfeldstärke proportional.

Die von uns synthetisierten Butatriene und Hexapentaene können in jeweils zwei diastereomeren Formen, der cis- und der trans-Form, auftreten. Ihre NMR-Spektren können also eine Verdoppelung aller Signale zeigen. Da der Aromatenbereich der ^1H -NMR-Spektren jedoch komplizierte Multiplettstrukturen aufweist, ist nur das Signal des protonen-tragenden Substituenten, der Methoxy-, Methyl- bzw. tert.-Butylgruppe, für die Bestimmung der Aktivierungsparameter zu nutzen. Die NMR-Spektren der bis-4-nitrophenyl substituierten Kumulene 6b und 7b wurden deshalb nicht aufgenommen.

In der Tabelle 9 sind die chemischen Verschiebungsdifferenzen der ^1H -NMR-Signale der cis,trans-isomeren Methoxy-, Methyl- bzw. tert.-Butylgruppen zusammengefaßt. Die Signaldifferenz ist, abgesehen vom Lösungsmittel, von der Kettenlänge des Kumulens und von der Art der Substituenten abhängig. Bei gleichen Substituenten haben die Hexapentaene erwartungsgemäß eine geringere Signaldifferenz der cis,trans-isomeren Gruppen als die Butatriene. Bei den bis-methoxyphenyl substituierten Kumulen zeigt das Hexapentaen 7a eine Signaldifferenz von 1.4 Hz, das Butatrien 6a eine Differenz von 1.8 Hz und bei den unsymmetrisch methoxyphenyl-nitrophenyl substituierten Kumulen ergibt sich beim Hexapentaen 7d eine

Nr.	-butatrien	Lösungs- mittel	Differenz der cis,trans OCH ₃ - bzw. CH ₃ -Signale (Hz)	
			¹ H ^{a)}	¹³ C ^{b)}
<u>6a</u>	1.4-Diphenyl-1.4-bis- (4-methoxyphenyl)-	CDCl ₃	1.8	0
		CDBr ₃	2.2	
<u>6c</u>	1.4-Diphenyl-1-(4-methoxy- phenyl)-4-(4-nitrophenyl)-	CDBr ₃	5.9	2.6
<u>6d</u>	1.4-Diphenyl-1.4-di- tert.butyl-	CDCl ₃	30.5	21.3
		[D ₆] DMSO	36	

-hexapentaen

<u>7a</u>	1.6-Diphenyl-1.6-bis- (4-methoxyphenyl)-	CDCl ₃	1.4	
<u>7c</u>	1.6-Diphenyl-1.6-bis- (4-methylphenyl)-	CDCl ₃	0	0
<u>7d</u>	1.6-Diphenyl-1-(4-methoxy- phenyl)-6-(4-nitrophenyl)-	CDCl ₃	2.25	
		CDBr ₃	2.1	
		[D ₈] Toluol	4.4	
<u>7e</u>	1.6-Diphenyl-1-(4-methyl- phenyl)-6-(4-fluorphenyl)-	CDCl ₃	0	
<u>7f</u>	1.6-Diphenyl-1.6-di- tert.butyl-	[D ₆] DMSO	4 ^{c)}	

Tabelle 9 Differenz der OCH₃- und CH₃-Signale in den bei tiefster Temperatur aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Butatriene und Hexapentaene bei der Meßfrequenz von (a) 270 MHz, (b) 67.88 MHz und (c) 100 MHz

Differenz von 2.1 Hz, beim Butatrien 6c eine Differenz von 5.9 Hz. Noch deutlicher ist dieser Unterschied bei dem schon im Rahmen der Diplomarbeit³⁸⁾ synthetisierten 1.4- (bzw. 1.6-)Diphenyl-di-tert.butyl-butatrien (bzw. -hexapentaen): die Signaldifferenz beim Hexapentaen beträgt, umgerechnet auf die NMR-Meßfrequenz von 270 MHz, 10.8 Hz, beim Butatrien dagegen 36 Hz. Ebenfalls eindeutig ist die Größe der Signaldifferenz von der Unterschiedlichkeit der Substituenten abhängig. Die Kumulene mit den tert. Butyl- und Phenylsubstituenten zeigen eine um eine Größenordnung höhere Signaldifferenz als die tetraaryl-substituierten Kumulene. Bei diesen besteht für das Proton der Methoxy- bzw. Methylgruppe der Unterschied zwischen cis- und trans-Form nur darin, daß es in einem Fall einen Phenylring, im anderen Fall einen substituierten Phenylring am anderen Ende der Kette "sieht". Dabei zeigt sich deutlich, daß die unsymmetrisch substituierten Kumulene 6c und 7d eine höhere Signaldifferenz (5.9 Hz und 2.1 Hz) als die symmetrisch substituierten Kumulene 6a und 7a (1.8 Hz und 1.4 Hz) haben.

Bei den Hexapentaenen 7c und 7e wurde keine Aufspaltung der Methylsignale gefunden. Da Kumulene bei den von uns verwendeten Synthesen generell als cis,trans-Isomerengemisch anfallen, ist auszuschließen, daß diese Hexapentaene sterisch rein vorliegen. Um auszuschließen, daß die Koaleszenz der Methylsignale schon bei Raumtemperatur erreicht ist, wurden die ¹H-NMR-Spektren bei tieferen Temperaturen bis 225 K in Deuteriochloroform aufgenommen. Es tritt jedoch auch bei tiefen Temperaturen keine Signalaufspaltung ein, sondern die Halbwertsbreiten der Signale vergrößern sich wegen der zunehmenden Viskosität der Lösung. Die Signaldifferenz, die für das unsymmetrische Methyl-Fluor-substituierte Pentaen 7e zu vermuten ist, läge jedoch niedriger

als beim unsymmetrischen Pentaen 7d, und die Signaldifferenz des symmetrischen Dimethylpentaens 7c noch niedriger als beim symmetrischen Pentaen 7a. In den ^1H -NMR-Spektren der Pentaene 7c und 7e haben die Methoxy- bzw. Methylsignale jedoch eine Halbwertsbreite von 2.4 Hz bzw. 2.7 Hz, so daß eine eventuell vorhandene Aufspaltung wegen der zu großen natürlichen Linienbreiten nicht zu sehen ist.

5.4.3. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren

Von den Kumulenen, deren cis,trans-isomere Methoxy- bzw. Methylgruppen bei Raumtemperatur im ^1H -NMR-Spektrum zwei getrennte Signale ergeben, wurden Spektren bei steigenden Temperaturen aufgenommen, da aus der Signalform bei einer Temperatur nur die Geschwindigkeitskonstante der geometrischen Isomerisierung, aus der Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten jedoch die Aktivierungsparameter der Isomerisierung gewonnen werden können. In der Tabelle 10 sind die charakteristischen Daten der bei variabler Temperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren der von uns synthetisierten Kumulene zusammengestellt.

An dem von uns verwendeten 270 MHz Spektrometer konnte aus apparatetechnischen Gründen maximal bei einer Temperatur von 400 K gemessen werden. Daraus läßt sich der uns zugängliche Bereich von Reaktionsenthalpien nach Gleichung (20) abschätzen. Aus Abbildung 30 wird ersichtlich, daß die Koaleszenztemperatur ganz wesentlich von der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ und nur sehr wenig von der Differenz der chemischen Verschiebung $\Delta\nu$

Nr.	-butatrien	Lösungs- mittel	Temperatur- bereich der Messung (K)	$\Delta\nu^a)$ (Hz)	K ^{b)}	T _c (K) ^{c)}
<u>6a</u>	1.4-Diphenyl-1.4-bis- (4-methoxyphenyl)-	CDBr ₃	296 - 400	2.2	0.72 bis 1	>400
<u>6c</u>	1.4-Diphenyl-1-(4-methoxy- phenyl)-4-(4-nitrophenyl)-	CDBr ₃	297 - 400	5.9	0.6 bis 1	>400
<u>6d</u>	1.4-Diphenyl-1.4-di- tert.butyl-	[D ₆]-DMSO	298 - 400	36	0.47 bis 1	>400
	-hexapentaen					
<u>7a</u>	1.6-Diphenyl-1.6-bis- (4-methoxyphenyl)-	CDCl ₃	243 - 323	1.4	1	306
<u>7d</u>	1.6-Diphenyl-1-(4-methoxy- phenyl)-6-(4-nitrophenyl)-	CDCl ₃ CDBr ₃ [D ₈]-Toluol	265 - 318 285 - 343 292 - 343	2.25 2.1 4.4	1 1 1	313 318 323

Tabelle 10 Charakteristische Daten der ¹H-NMR-Spektren bei variabler Temperatur

a) OCH₃- und CH₃- Signaldifferenzen bei tiefer Temperatur

b) Gleichgewichtskonstante Koaleszenztemperatur

bestimmt wird. Chemische Prozesse mit Aktivierungsbarrieren über ca. 95 kJ mol^{-1} können also auf diesem Wege nicht untersucht werden, auch nicht mit Geräten kleinerer Meßfrequenz (bei denen die Signaldifferenz ja geringer ist), und auch nicht dann, wenn statt Protonen andere Kerne (^{13}C , ^{19}F) mit möglicherweise kleinerer Signaldifferenz gemessen würden.

Bei den untersuchten Butatrien liegt die Energiebarriere der Isomerisierung so hoch, daß die Koaleszenz der Methoxy- bzw. Methylsignale, oder auch nur eine Änderung der Signalform in Richtung auf eine Koaleszenz hin, bis zur Temperatur von 400 K nicht erreicht wird. Aus den oben genannten Gründen würden temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektren des unsymmetrischen Butatriens 6c und des 1.4-Diphenyl-1.4-di-tert.butyl-butatriens (6d) also auch keine Koaleszenzen ergeben, während das ^{13}C -NMR-Spektrum des Butatriens 6a überhaupt keine Signalaufspaltung zeigt (Tabelle 9).

Das Butatrien 6d zeigt jedoch eine Änderung der Signalintensitäten mit der Temperatur. Bei Raumtemperatur ist aus den Integralen eine Gleichgewichtskonstante K von 0.47 zu entnehmen, bei 400 K ist K gleich 1.

Auch beim 1.4-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-butatrien (6c) ist aus den Signalintensitäten bei Raumtemperatur eine Gleichgewichtskonstante K von etwa 0.6 zu entnehmen, bei 400 K ist K wieder gleich 1.

Beim 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien (6a) ändert sich die Gleichgewichtskonstante von 0.72 bei 296 K über 0.80 bei 333 K bis zur Äquilibrierung bei 400 K. Die Gleichgewichtskonstante bzw. die Molenbrüche der cis- und trans-Form wurden durch Computersimulation der Signale berechnet (Abbildung 31).

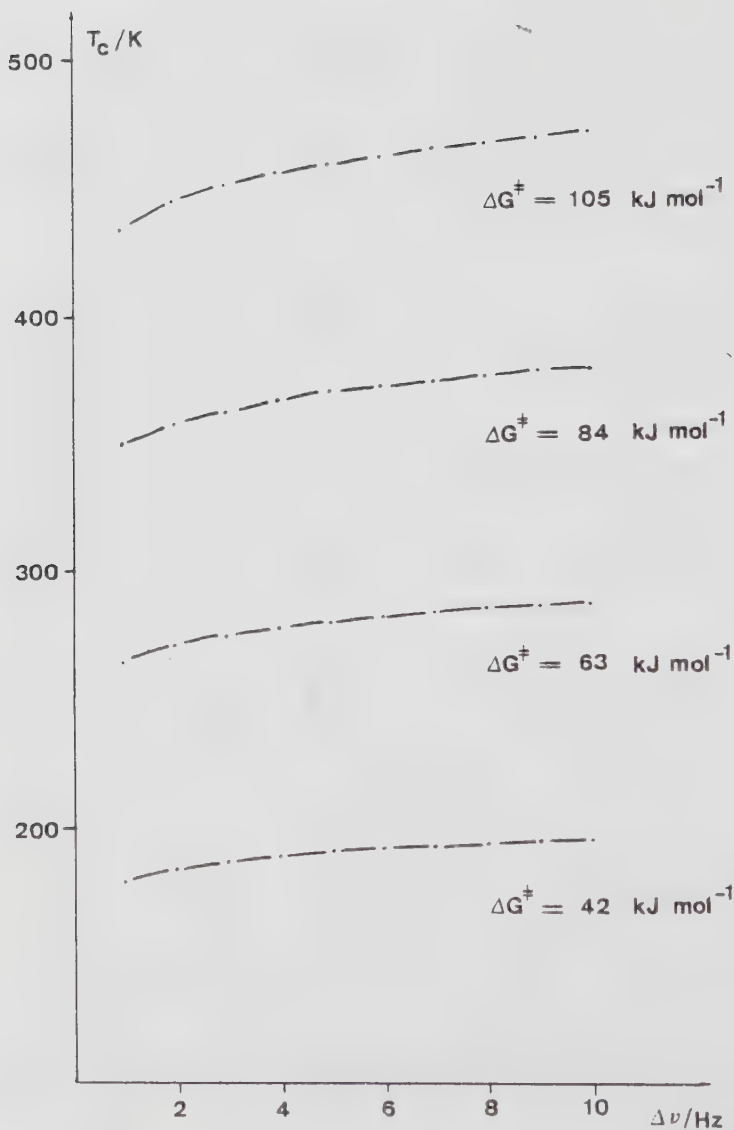
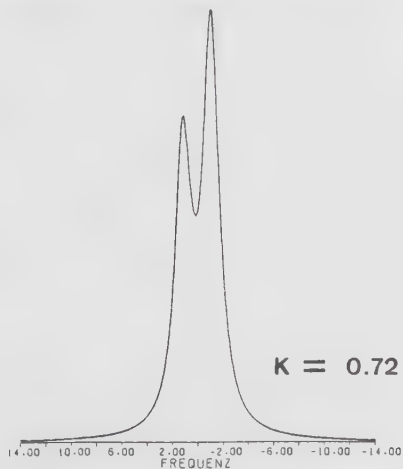
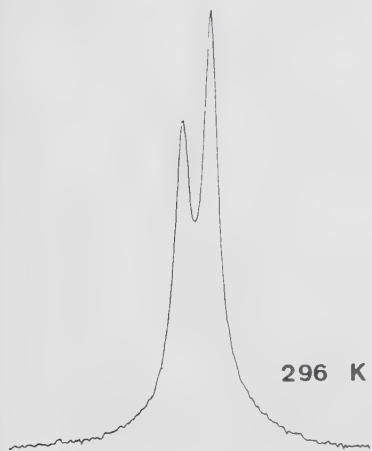
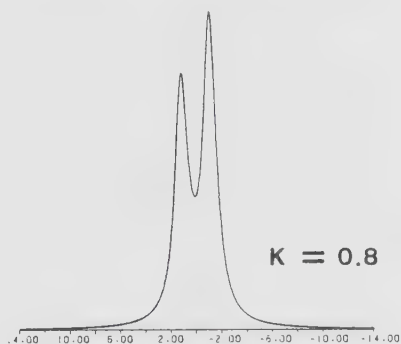
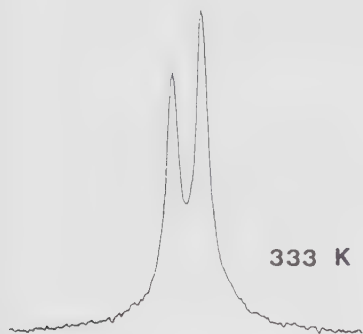
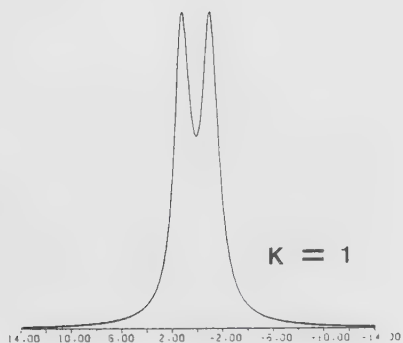
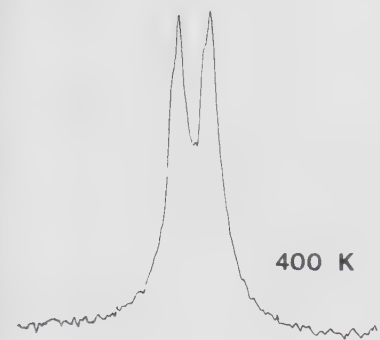


Abbildung 30 Koaleszenztemperaturen T_c als Funktion der Signaldifferenz $\Delta\nu$ bei verschiedenen freien Reaktionsenthalpien $\Delta G^\ddagger$, berechnet nach Gleichung (20)



(a)

(b)

Abbildung 31 (a) Experimentelle und (b) berechnete Linienform des Methoxy-Signals von 1,4-Diphenyl-1,4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien (6a) bei verschiedenen Temperaturen mit berechneter Gleichgewichtskonstante K

Bei den Hexapentaenen, die im ^1H -NMR-Spektrum bei niedriger Temperatur eine Aufspaltung des Signals der cis,trans-isomeren Methoxygruppen zeigen, konnte mit steigender Temperatur erst die Koaleszenz der Signale und dann die Austauschverschärfung des Signals beobachtet werden. Aus den Spektren lassen sich also die Aktivierungsparameter der Isomerisierung des 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaens (7a) und des 1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaens (7d) bestimmen.

Die direkt aus der Signalform zu erhaltende Meßgröße ist die Lebensdauer τ_{A} bzw. τ_{B} des Kerns in den isomeren Positionen A und B. Für Reaktionen erster Ordnung



mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{A} und k_{B} ist

$$\tau_{\text{A}} = 1/k_{\text{A}} \quad , \quad \tau_{\text{B}} = 1/k_{\text{B}}$$

Die mittlere Lebensdauer τ wird definiert

$$\tau = \tau_{\text{A}} \cdot \tau_{\text{B}} / (\tau_{\text{A}} + \tau_{\text{B}})$$

oder mit den Populationen p (Molenbrüchen) der Komponenten

$$\tau = \tau_{\text{A}} \cdot p_{\text{B}} = \tau_{\text{B}} \cdot p_{\text{A}}$$

Für gleiche Populationen gilt

$$\tau = \tau_{\text{A}}/2 = \tau_{\text{B}}/2$$

woraus für k folgt

$$k = k_{\text{A}} = k_{\text{B}} = 1/2\tau \quad (22)$$

Die τ - bzw. k-Werte wurden für die beiden Hexapentaene 7a und 7d aus einer Spektrens simulation erhalten (Kap. 5.4.4.). Interessant ist es nun, die Näherungsverfahren der Linienformanalyse (Kap. 3.1.3.) an diesen konkreten Beispielen zu testen und die sich aus den Näherungsverfahren ergebenden k-Werte mit den aus der Spektrens simulation gewonnenen Werten zu vergleichen. In der Tabelle 11 sind nur die Ergebnisse für das Hexapentaen 7d wiedergegeben, die Rechnungen für das Pentaen 7a ergaben in allen Fällen vergleichbare Werte.

T (K)	k ^{a)}	$\nu_{1/2}$	k ^{b)}	Δ	r	k ^{c)}	Δ	$\Delta\nu$	k ^{d)}	Δ
295	0.9									
298	1.1									
303	1.3				2.0	2.5	+92	1.9	2.0	+54
308	2.1				1.4	3.2	+62	1.8	2.4	+14
310	2.1	2.8	2.9	+57	1.4	3.2	+52	1.7	2.7	+29
313	2.5	2.8	2.9	+16	1.2	3.6	+44	1.4	3.5	+40
316	3.6	2.7	3.2	-11	1.1	3.9	+ 8	1.0	4.1	+14
318	4.2	2.4	4.0	- 5	1.0	4.7	+12	0	4.7	+12
323	6.3	1.9	5.1	-19						
328	10.0	1.4	6.4	-36						
333	12.5									
343	25.0									

Tabelle 11 k-Werte (sec^{-1}) für das Hexapentaen 7d berechnet aus (a) Spektrens simulation und mit den Näherungsverfahren:
 (b) Halbwertsbreite (Gleichung 14)
 (c) Intensity Ratio (Gleichung 16)
 (d) peak Abstand (Gleichung 19)
 Δ : Fehler der Näherungsverfahren (%)

(1) Linienbreite

Die Linienbreite als Maß für die Geschwindigkeit des Austausches läßt sich im Bereich unterhalb der Koaleszenz (Gleichung 12) nicht verwenden, da der Signalabstand in den Hexapentaenen auch ohne Austausch sehr gering ist und die Signale schon überlappen. Der Bereich weit oberhalb der Koaleszenz (Gleichung 15) wurde in der Messung nicht erreicht. Im Bereich dicht unterhalb bis dicht oberhalb der Koaleszenz (Gleichung 14) ergeben sich bei niedrigen Temperaturen zu große und bei höheren Temperaturen zu kleine k -Werte, der Fehler ist am Koaleszenzpunkt am geringsten (5 %) und steigt in beiden Richtungen schnell an. (Die von ALLERHAND, GUTOWSKY, JONAS und MEINZER⁶²⁾ berechneten in einem weiten Bereich nur bis zu 5 % zu kleinen k -Werte beziehen sich allerdings auf einen Signalabstand von 100 Hz und eine natürliche Halbwertsbreite von 0.3 Hz.)

(2) Intensity Ratio Methode

Aus dem Intensitätsverhältnis zwischen Peakmaximum und zentralem Minimum läßt sich für den Bereich unterhalb der Koaleszenz für mittelschnelle Prozesse ($k/\Delta\nu \geq 0.5$) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k erhalten (Gleichung 16). Die berechneten Werte sind generell erheblich zu hoch. Der Fehler nimmt von 92 % bis 12 % (Koaleszenz) mit steigender Temperatur ab.

(3) Peak Abstand Methode

Für den Bereich unterhalb der Koaleszenz kann aus der Frequenzdifferenz der Peakmaxima k berechnet werden (Gleichung 19). Es ergeben sich k -Werte, die generell

zu hoch liegen. Der Fehler nimmt mit steigender Temperatur von 54 % bis 12 % (Koaleszenz) ab. (Der von GUTOWSKY et al.⁶²⁾ berechnete Fehler sollte 10 % nicht übersteigen).

(4) Koaleszenz

Für den Koaleszenzpunkt wird die sehr einfache Gleichung
$$k_{\text{Koal.}} = 2.22 \Delta v \quad (17)$$
erhalten.

Der daraus berechnete k-Wert liegt beim Hexapentaen 7d um 12 %, beim Pentaen 7a sogar um 37 % zu hoch. Berechnet man mit diesen falschen Werten jedoch die freie Reaktionsenthalpie (Gleichung 20), so erhält man für $\Delta G^\ddagger$ einen Wert, der wegen des logarithmischen Zusammenhangs nur um ca. 1 % zu niedrig ist.

Sämtliche Näherungsverfahren zur Gewinnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus einzelnen Parametern der Linienform sind also für unsere Systeme wegen des sehr geringen Signalabstands ungeeignet, die Fehler sind generell größer als in der Fehleranalyse von GUTOWSKY et al.⁶²⁾ angegeben. Zur genauen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist also unbedingt eine komplette Linienformanalyse nötig, während die freie Reaktionsenthalpie erstaunlich genau aus dem Näherungsverfahren gewonnen werden kann.

5.4.4. Spektrensimulation

Die Linienformsimulation der ^1H -NMR-Signale der Methoxygruppen für das 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen (7a) und das 1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaen (7d) wurde mit einem auf der Gleichung (9) basierenden Programm mit Hilfe eines Com-

puters durchgeführt. In dieser Linienformgleichung treten als Variable nur die Molenbrüche, die natürliche Halbwertsbreite $\nu_{1/2}^0$, die Signaldifferenz $\Delta\nu(\nu_{1/2}^0$ und $\Delta\nu$ beziehen sich auf die Signale bei tiefen Temperaturen, bei denen noch kein chemischer Austausch stattfindet) und die mittlere Lebensdauer τ auf.

Die beiden Signale haben jeweils nahezu die gleiche Intensität, der Molenbruch wurde also gleich 0.5 gesetzt und die Werte für $\nu_{1/2}^0$ und $\Delta\nu$ wurden aus den Spektren entnommen. Die Bestimmung der Signaldifferenz, die bei Prozessen mit kleinen Energiebarrieren und entsprechend niedrigen Meßtemperaturen häufig nur durch Extrapolation möglich ist, ist hier problemlos; $\Delta\nu$ wurde aus den Spektren bei tiefster Temperatur entnommen.

Die natürliche Halbwertsbreite des Signals ist dagegen schwer genau zu bestimmen, von ihr hängt aber entscheidend die Reaktionsenthalpie und besonders die Entropie ab. Aus den Methoxysignalen der Hexapentaene ist $\nu_{1/2}^0$ nicht zu entnehmen, da die Signale wegen ihrer geringen Differenz auch bei tiefen Temperaturen überlappen. Die Aromatensignale sind wegen ihrer Multipllettstruktur und wegen möglicher Austauschverbreiterungen auch nicht zu verwenden. So wurde die Halbwertsbreite des Lösungsmittelsignals (Deuteriochloroform für das Pentaen 7a und Deuterobromoform für das Pentaen 7d) als Standard verwendet. Die Halbwertsbreite des Bromoformsignals schwankt statistisch (temperaturunabhängig) um 0.5 Hz, und die beste Spektrensimulation wurde mit einer temperaturunabhängigen natürlichen Halbwertsbreite des Methoxysignals von 0.6 Hz erreicht. Im Fall des Pentaens 7a dagegen wurde das Chloroformsignal nur bei der Temperatur von 298 K aufgenommen, die Halbwertsbreite ist 0.65 Hz. Die besten Spek-

trensimulationen wurden mit temperaturabhängigen Halbwertsbreiten des Methoxysignals von 0.9 Hz (273 K, 283 K, starke Linienverbreiterung wegen der Viskosität des Lösungsmittels), 0.8 Hz (293 K bis 306 K), 0.75 Hz (309 K) und 0.7 Hz (314 K, 321 K) erhalten.

Die Linienformsimulation soll nun für jedes temperaturabhängige NMR-Spektrum einen Wert für die mittlere Lebensdauer τ liefern. Dabei wird nach dem "trial und error" Verfahren von einem Schätzwert der Größe τ ausgegangen, mit einem Computer die Linienform berechnet und gezeichnet, theoretisches und experimentelles Spektrum verglichen und der τ -Wert so lange variiert, bis berechnetes und experimentelles Spektrum übereinstimmen.

Für das Pentaen 7a wurden gleichzeitig τ -Wert und natürliche Linienbreite für jede Temperatur optimiert, während für das Pentaen 7d Linienformsimulationen mit den temperaturunabhängigen natürlichen Linienbreiten 0.5 Hz, 0.7 Hz und der optimalen Breite 0.6 Hz durchgeführt wurden.

Um eine zufriedenstellende digitale Auflösung (0.09 Hz pro point) der Spektren bei reduziertem Zeitbedarf zu erreichen, wurde beim Pentaen 7a, bis auf ein Übersichtsspektrum, nur das Methoxysignal vermessen (Sweepweite 200 Hz, Filterweite 200 Hz, Offset 9798.5 Hz, SI 4 K). Weitere Aufnahmebedingungen sind für das Pentaen 7a: Konzentration 2.2 mg/ml, frisch absolutiertes CDCl_3 , 160 scans, receiver gain 800 und für das Pentaen 7d: Konzentration ca. 1 mg/ml, frisch absolutiertes CDBr_3 , Sweepweite 2700 Hz, 80 scans, receiver gain 160, SI 32 K.

In den Abbildungen 32 und 33 sind experimentelle und simulierte Linienform der Methoxysignale der Hexapentaene 7a und 7d bei verschiedenen Temperaturen mit den sich ergebenden τ -Werten dargestellt. Der Temperaturgang ist reversibel,

die Spektren bei 298 K wurden jeweils nach den Messungen bei hoher Temperatur aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 12 zusammengefaßt.

	T (K)	τ (sec)	k (sec ⁻¹)
a)	273	1.20	0.42
	283	0.70	0.71
	293	0.54	0.93
	298	0.50	1.00
	303	0.32	1.56
	306	0.22	2.27
	309	0.20	2.50
	314	0.13	3.85
	323	0.08	6.25
b)	295	0.54	0.93
	298	0.46	1.09
	303	0.38	1.32
	308	0.24	2.08
	310	0.24	2.08
	313	0.20	2.50
	316	0.14	3.57
	318	0.12	4.17
	323	0.08	6.25
	328	0.05	10.00
	333	0.04	12.50
	343	0.02	25.00

Tabelle 12 Ergebnisse der Spektrensimulation für
a) 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen (7a)
b) 1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaen (7d)

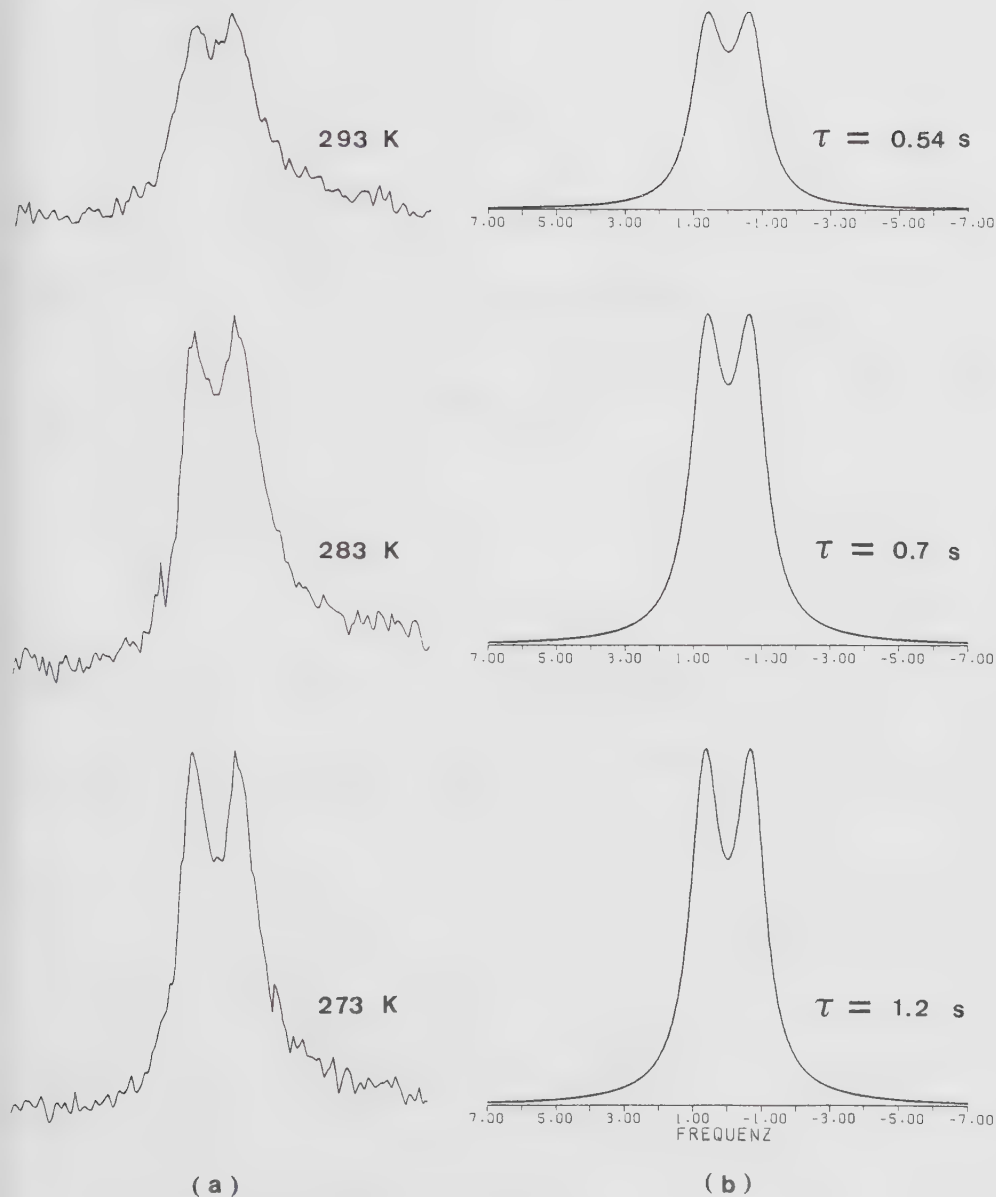


Abbildung 32 (a) Experimentelle und (b) berechnete Linienform des Methoxy-Signals von 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen (7a) bei verschiedenen Temperaturen

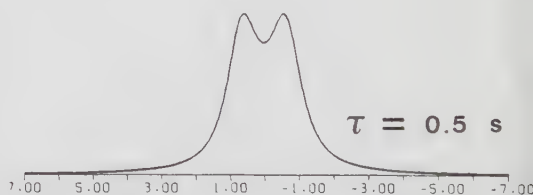
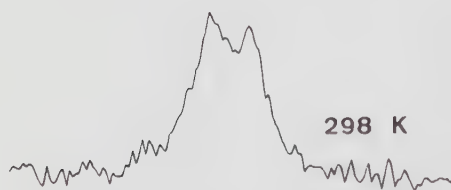
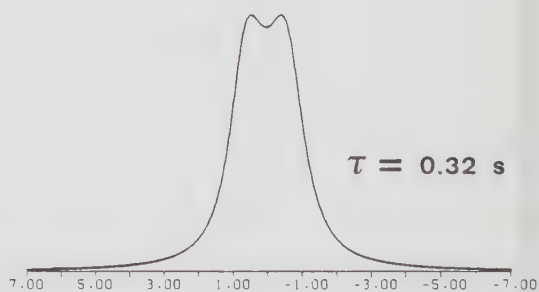
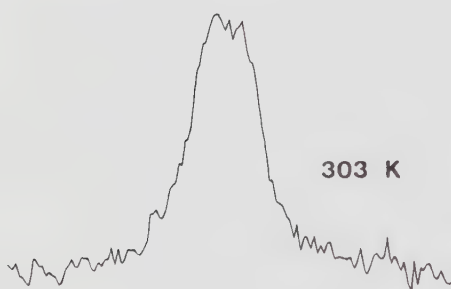
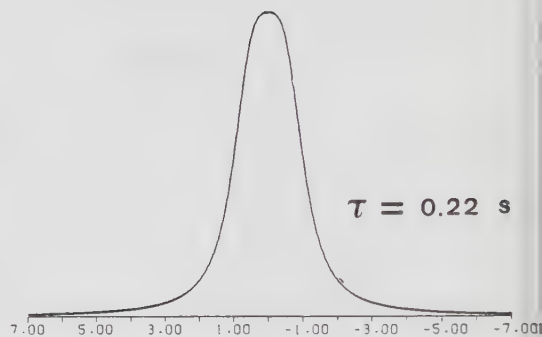
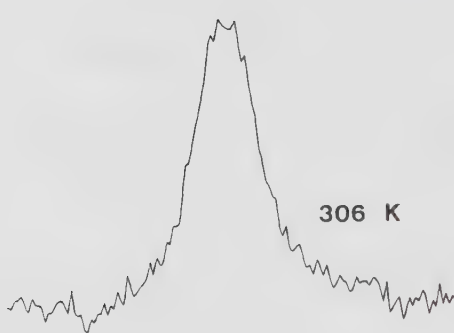


Abbildung 32 (Teil 2)

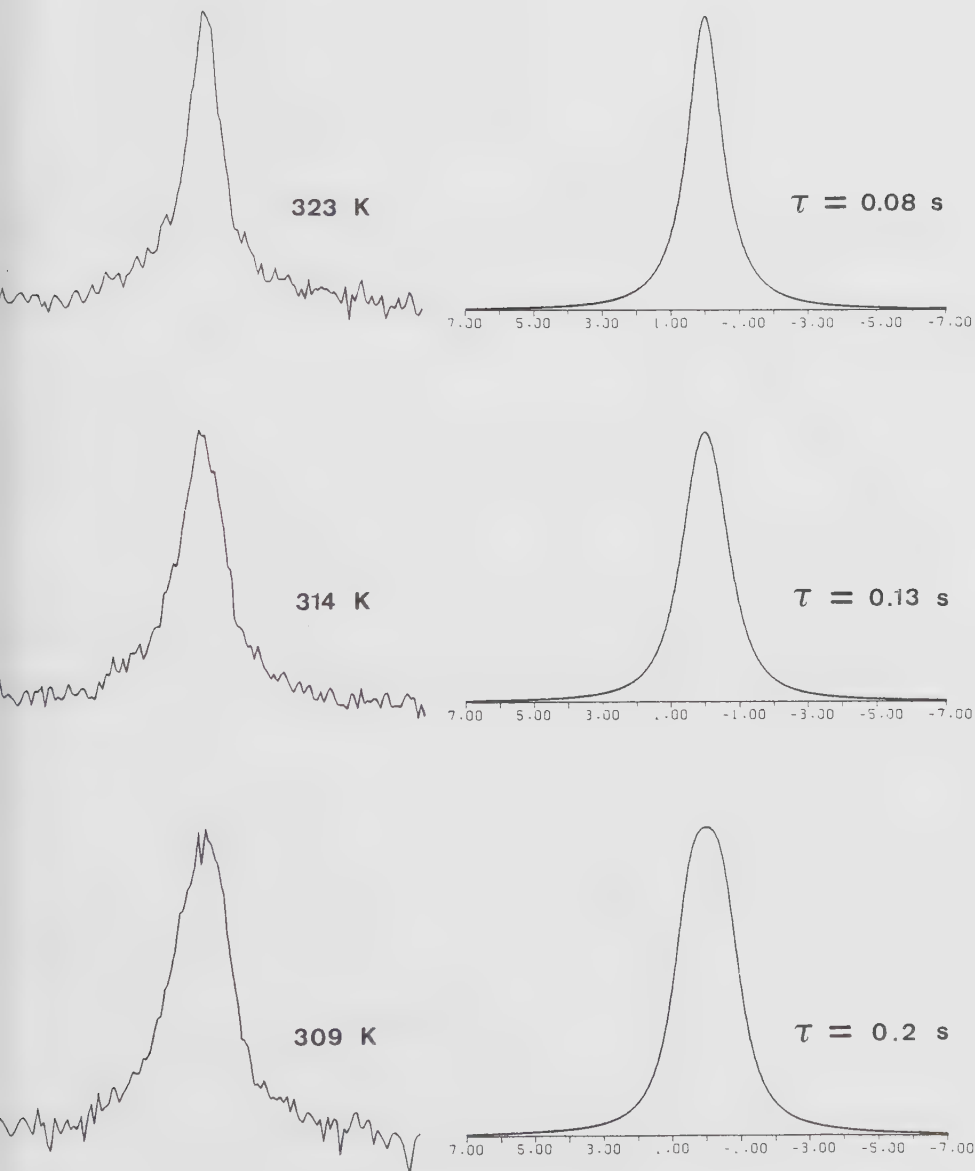


Abbildung 32 (Teil 3)

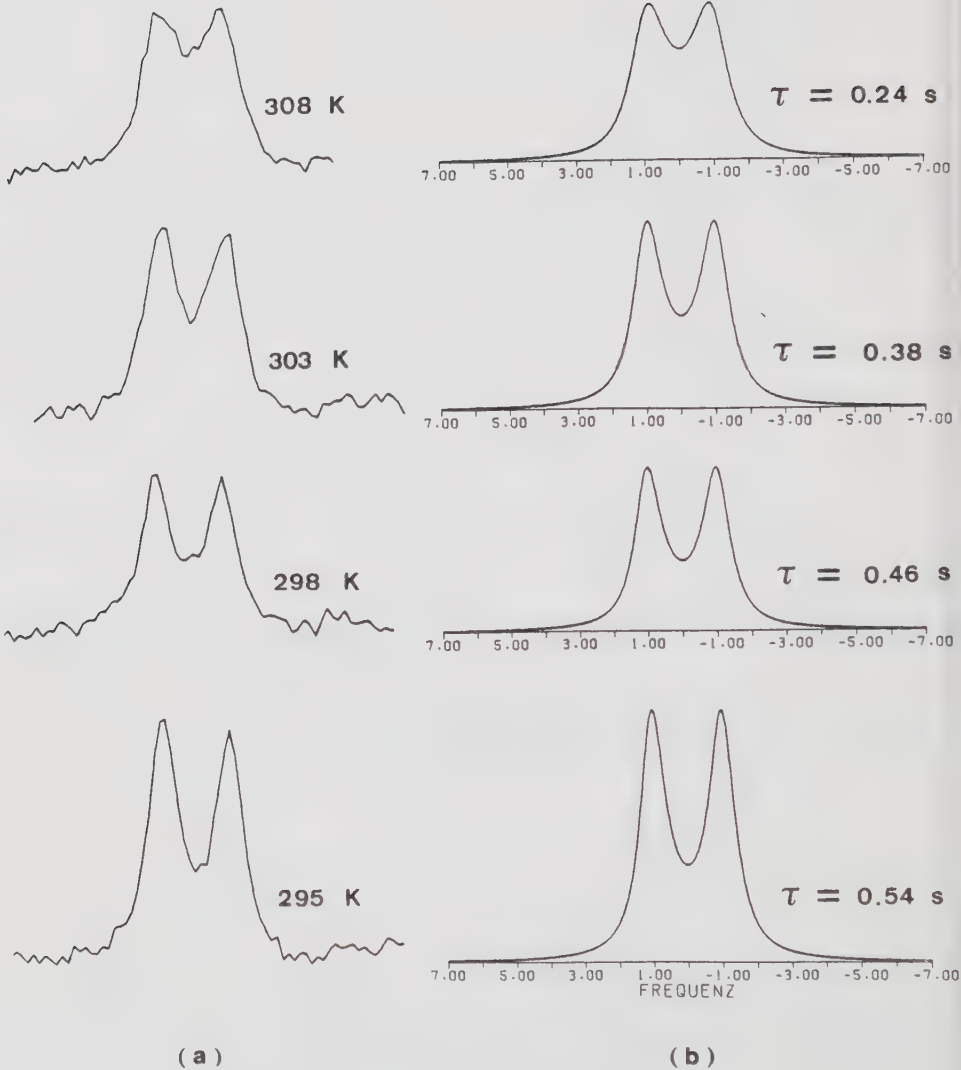


Abbildung 33 (a) Experimentelle und (b) berechnete Linienform des Methoxy-Signals von 1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaen (**7d**) bei verschiedenen Temperaturen

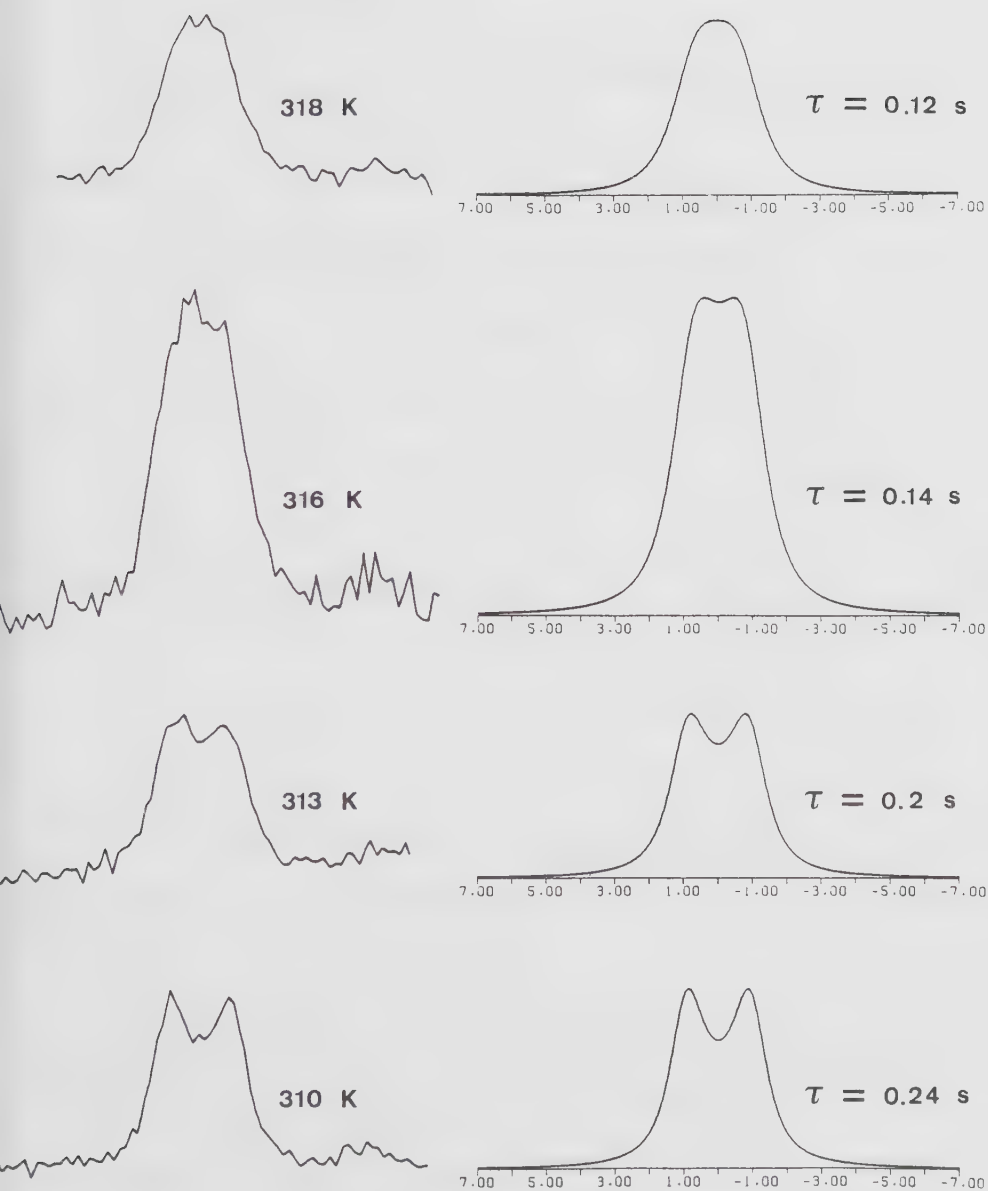


Abbildung 33 (Teil 2)

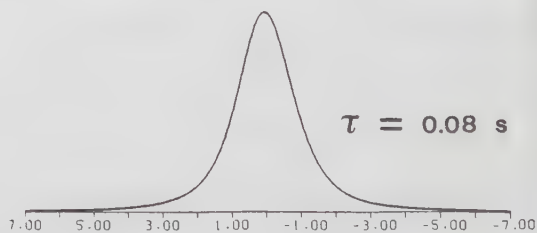
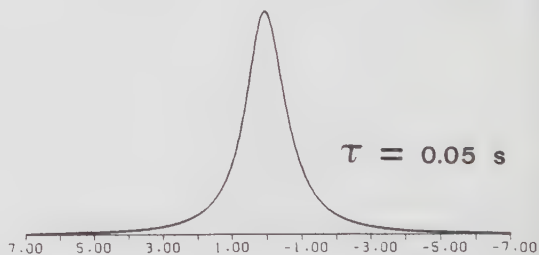
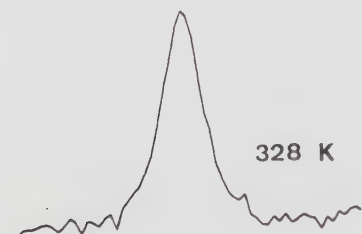
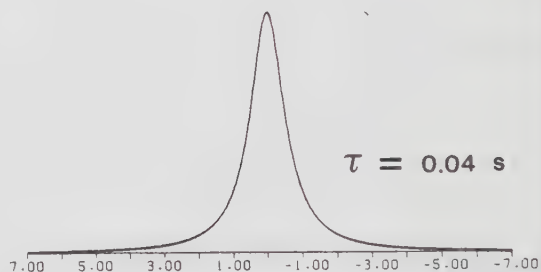
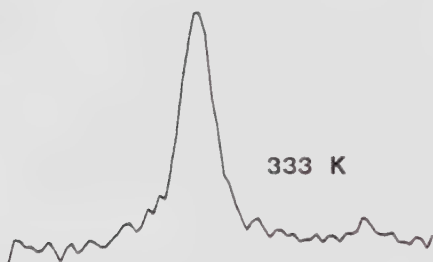
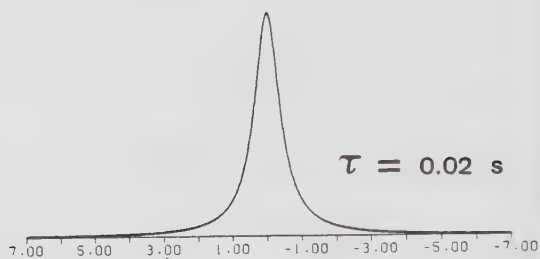
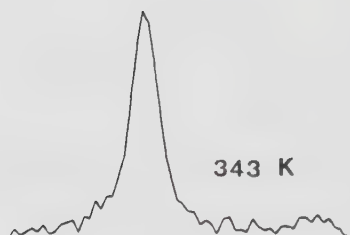


Abbildung 33 (Teil 3)

5.5. ¹³C-NMR-Spektren

Es wurden bei 67.88 MHz folgende ¹³C-NMR-Spektren der Kumulene aufgenommen:

1.4-Diphenyl-1.4-di-tert.butyl-butatrien (6d)

CDCl₃

Protonenrauschentkoppelt: 5 sec delay, 89 scans, 0.9 Hz/pt
gated decoupled: 5 sec delay, 100 scans, 0.9 Hz/pt

1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien (6a)

0.024 molar, absol. CDCl₃

Protonenrauschentkoppelt: 5 sec delay, 12512 scans,
1.2 Hz/pt

Protonengekoppelt: 30 sec delay, 2573 scans, 0.9 Hz/pt

1.4-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-butatrien (6c)

0.056 molar, absol. CDBr₃

Protonenrauschentkoppelt: 20 sec delay, 2315 scans,
0.9 Hz/pt

gated decoupled: 20 sec delay, ca. 5000 scans, 0.9 Hz/pt

1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methylphenyl)-hexapentaen (7c)

0.057 molar, absol. CDCl₃

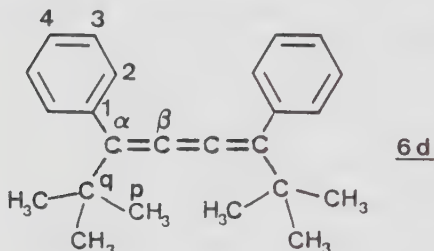
Protonenrauschentkoppelt: 60 sec delay, 1242 scans,
0.8 Hz/pt

gated decoupled: 60 sec delay, 1138 scans, 0.6 Hz/pt

Grundlage der Zuordnung sind die chemischen Verschiebungen von Tetraphenylbutatrien⁷⁰⁾, Tetraphenylhexapentaen⁷⁰⁾, 4-Methoxystyrol¹²⁷⁾, 4-Nitrostyrol¹²⁸⁾ und 4-Methylstyrol¹²⁸⁾, die Signalintensitäten und das Kopplungsmuster der ¹³C-¹H gekoppelten Spektren.

5.5.1. 1.4-Diphenyl-1.4-di-tert.butyl-butatrien (6d)

Das schon früher von uns synthetisierte alkyl-aryl-substituierte Butatrien 6d³⁸⁾ wurde erst im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch näher untersucht, wobei alle Signale eindeutig zugeordnet werden konnten.



C-Atom	Tetraphenyl- butatrien ⁷⁰⁾ δ /ppm	Butatrien <u>6d</u> δ /ppm ^{a)}	$\Delta\nu$ /Hz ^{b)}	Intensität ^{c,d)}
α	122.74	129.9	4.6	1
β	152.03	157.9	15.7	0.7
1	138.81	140.2	0	0.9
2	129.46	128.9	11.1	14.4
3	128.42	127.7	5.5	12.7
4	127.94	126.6	11.1	8.1
q		37.5	7.4	2.1
p		30.8	21.3	22.2

Tabelle 13 ^{13}C -chemische Verschiebungen (ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des Butatriens 6d, zum Vergleich: Tetraphenylbutatrien⁷⁰⁾.

a) δ -Werte der Signale der cis,trans-Isomeren sind gemittelt b) Differenz der chemischen Verschiebungen der cis,trans-Isomeren

c) addierte Intensität bei Signalen von cis,trans-Isomeren d) Signalintensität auf C- α = 1 bezogen

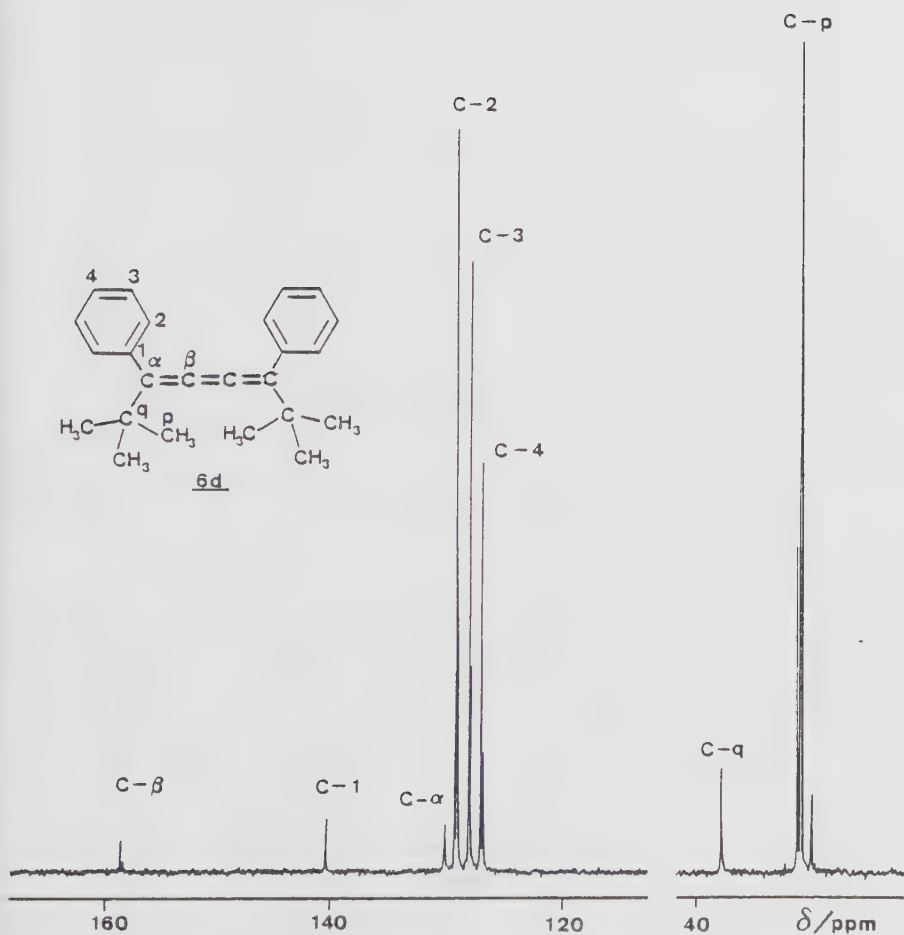


Abbildung 34 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Diphenyl-1,4-di-tert.butyl-butatrien (**6d**)

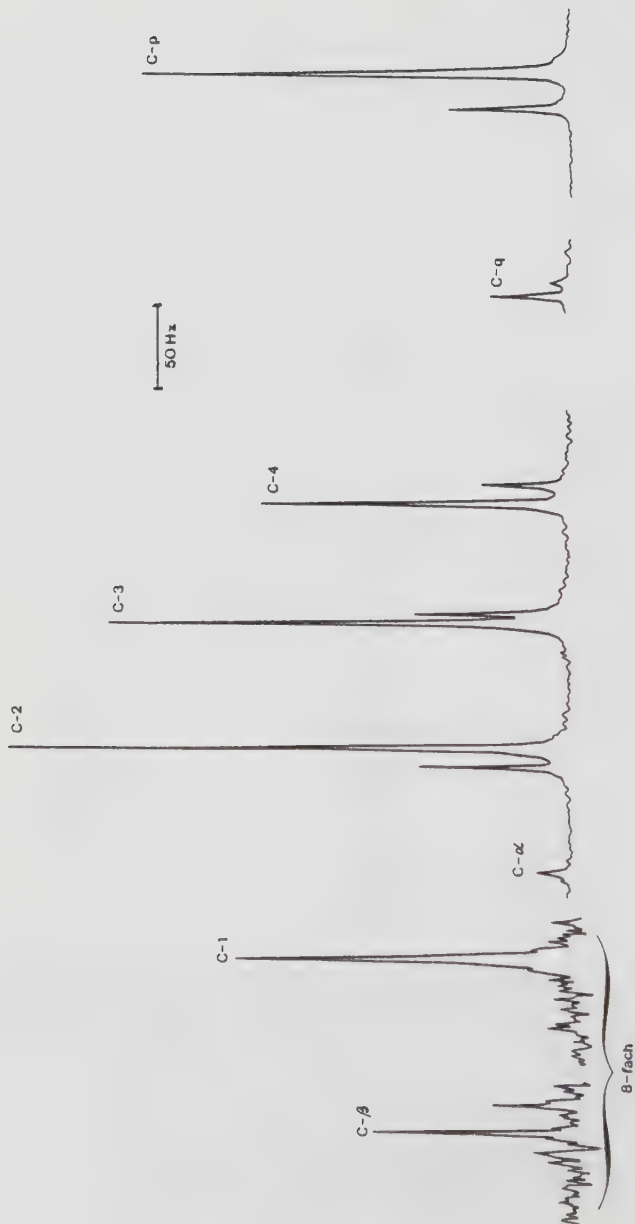


Abbildung 35 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Butatriens 6d (gespreizt)

Im ^{13}C - ^1H gekoppelten Spektrum ist für die tertiär-Butylgruppe beim primären C-Atom ein Quartett zu sehen (Kopplung mit den direkt gebundenen drei Protonen, $J = 123 \text{ Hz}$), dessen Linien jeweils noch durch Kopplung mit den sechs weiteren Protonen zu einem Septett aufspalten ($^3J = 5 \text{ Hz}$). Alle Linien sind wegen der cis,trans-Isomerie nochmals verdoppelt. Das quartäre C-Atom koppelt über zwei Bindungen mit neun Protonen ($^2J = 2 \text{ Hz}$).

Die Signale der Aromaten-C-Atome 2, 3 und 4 sind durch das direkt gebundene Proton jeweils in ein Dublett aufgespalten ($J = 150 \text{ Hz}$) und die Positionen 2 und 4 zusätzlich durch jeweils zwei meta-ständige Protonen in ein Triplet aufgespalten ($^3J = 6 \text{ Hz}$); ortho-Kopplungen $^2J_{\text{C-H}}$ sind i.A. wesentlich kleiner als meta-Kopplungen und werden in unseren Spektren nicht beobachtet. Position 3 ist zusätzlich durch ein meta-ständiges Proton in ein Dublett aufgespalten ($^3J = 6 \text{ Hz}$). Das Signal des Aromaten-C-Atoms 1 ist durch zwei meta-ständige Protonen zu einem Triplet aufgespalten ($^3J = 8 \text{ Hz}$).

Das Signal von C- α ist von den Aromatensignalen verdeckt; es könnte durch eine meta-Kopplung zu zwei Aromatenprotonen aufgespalten sein (mit einem cis-Kopplungsweg, der i.A. kleinere Kopplungskonstanten als der bei den Aromaten-C-Atomen auftretende trans-Kopplungsweg bedingt) und durch Kopplungen mit den neun Protonen der Alkylgruppen aufgespalten sein, was insgesamt zu einem Verschwinden des Signals im Rauschen führen würde. Das Signal von C- β ist im ^{13}C - ^1H gekoppelten Spektrum unverändert.

JOCHIMS et al.²³⁾ haben für das homologe Hexapentaen einen δ -Wert für C- α von 138.8 ppm (an Stelle von 129.9 ppm) angegeben. Da beim Übergang von Tetraarylbutatrienen zu Tetraarylhexasapentaenen sich die C- α -Verschiebung um höchstens

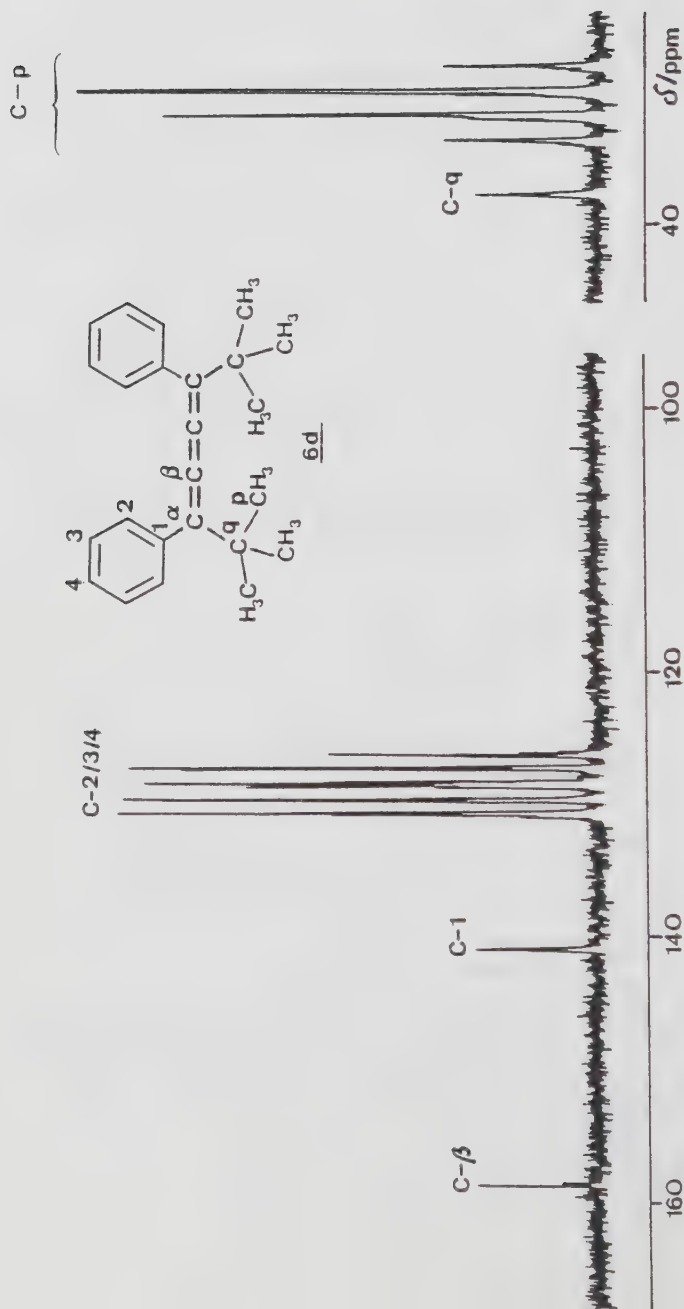


Abbildung 36 ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,4-Diphenyl-1,4-di-tert-butylbutatrien (6d)

50 Hz

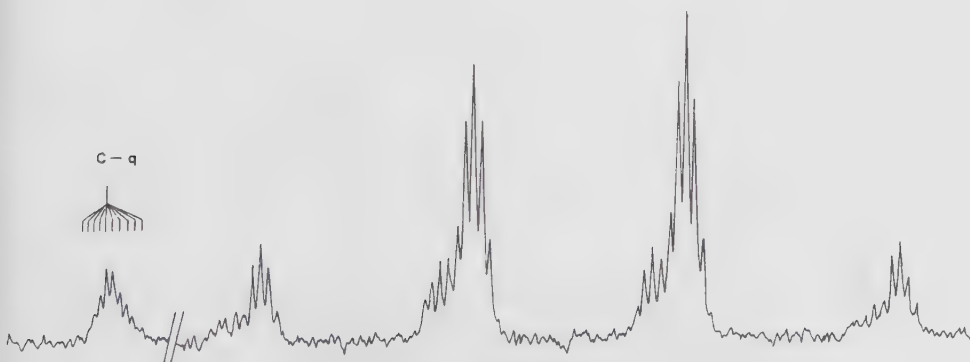
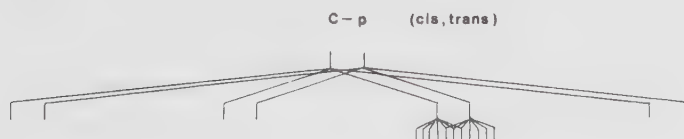
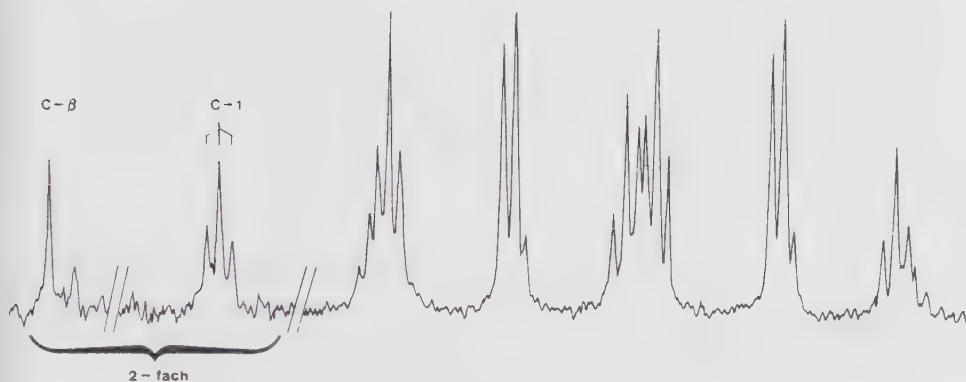
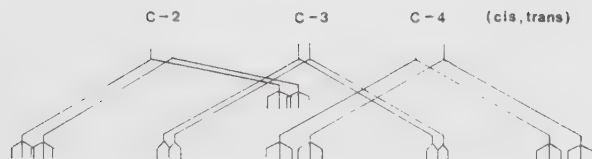


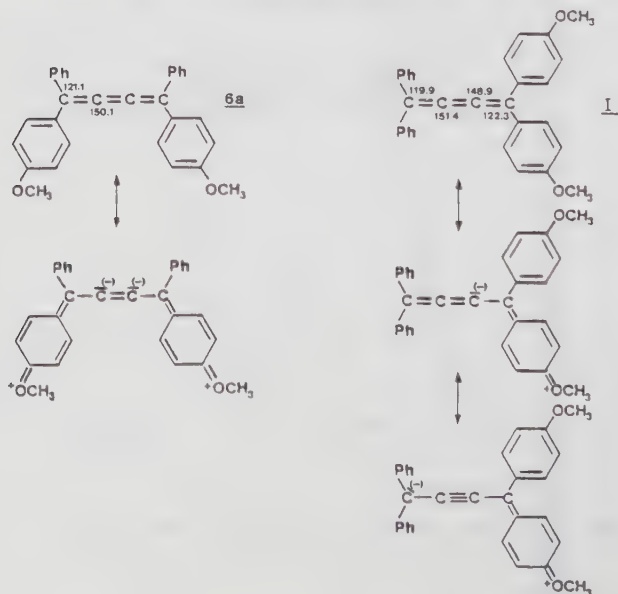
Abbildung 37 ^{13}C -NMR-Spektrum des Butatriens 6d (gespreizt)

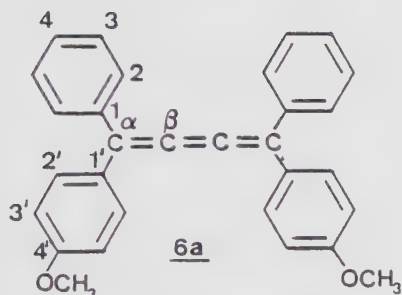
2 ppm erhöht, ist eine so große Änderung bei den alkyl-aryl-substituierten Kumulenen unwahrscheinlich und es ist anzunehmen, daß bei der Zuordnung C- α und C-1 vertauscht wurden (Phenylresonanzen sind nicht angegeben).

Die von uns getroffene Unterscheidung zwischen C- α und C-1 ist nicht nur durch Vergleich der δ -Werte der Tetra-arylkumulene, sondern auch durch das Kopplungsmuster im ^{13}C - ^1H gekoppeltem Spektrum eindeutig gesichert.

5.5.2. 1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien (6a)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Butatriens 6a konnten alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Sie stimmen auch in einem Bereich von ± 0.1 ppm mit Werten der Aryl-C-Atome des 1.1-Diphenyl-4.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatriens (I⁹⁹) überein. Die Unterschiede (ca. ± 1 ppm) der C-Atome der Kette lassen sich mit den unterschiedlichen mesomeren Einflüssen auf die Ladungsdichte am Kohlenstoffatom erklären:





C-Atom	Tetraphenyl- butatrien ⁷⁰⁾ δ /ppm	Butatrien <u>6a</u> δ /ppm ^{a)}	$\Delta\nu$ /Hz ^{b)}	Intensität ^{c,d)}
α	122.74	122.1	0	1
β	152.03	150.1	0	0.7
1	138.81	139.1	3.7	2
2	129.46	129.4	0	7.2
3	128.42	128.3	0	7.4
4	127.94	127.7	0	4
4-Methoxy- styrol ¹²⁷⁾				
1'	130.5	131.6	3.7	2.1
2'	127.4	130.6	0	7.4
3'	114.0	113.9	0	8.1
4'	159.7	159.5	0	1.9
OCH ₃	54.9	55.4	0	3.8

Tabelle 14 ¹³C-chemische Verschiebungen (ppm) im ¹³C{¹H}-Spektrum des Butatriens 6a, zum Vergleich: Tetraphenylbutatrien⁷⁰⁾ und 4-Methoxystyrol¹²⁷⁾
a) δ -Werte der cis,trans-Isomeren sind gemittelt
b) Differenz der chemischen Verschiebungen der cis,trans-Isomeren c) addierte Intensität bei Signalen von cis,trans-Isomeren d) Signalintensität auf C- α = 1 bezogen

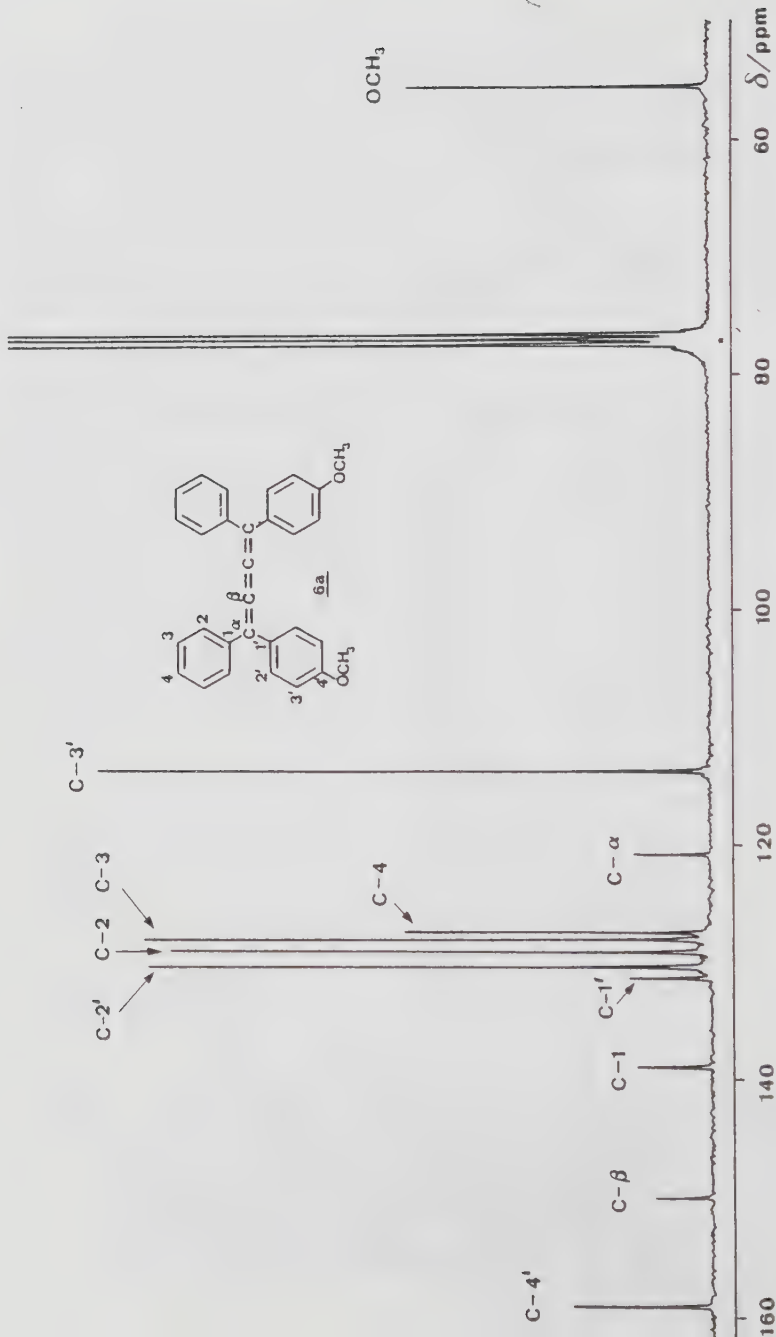


Abbildung 38 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Diphenyl-1,4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien (6a)

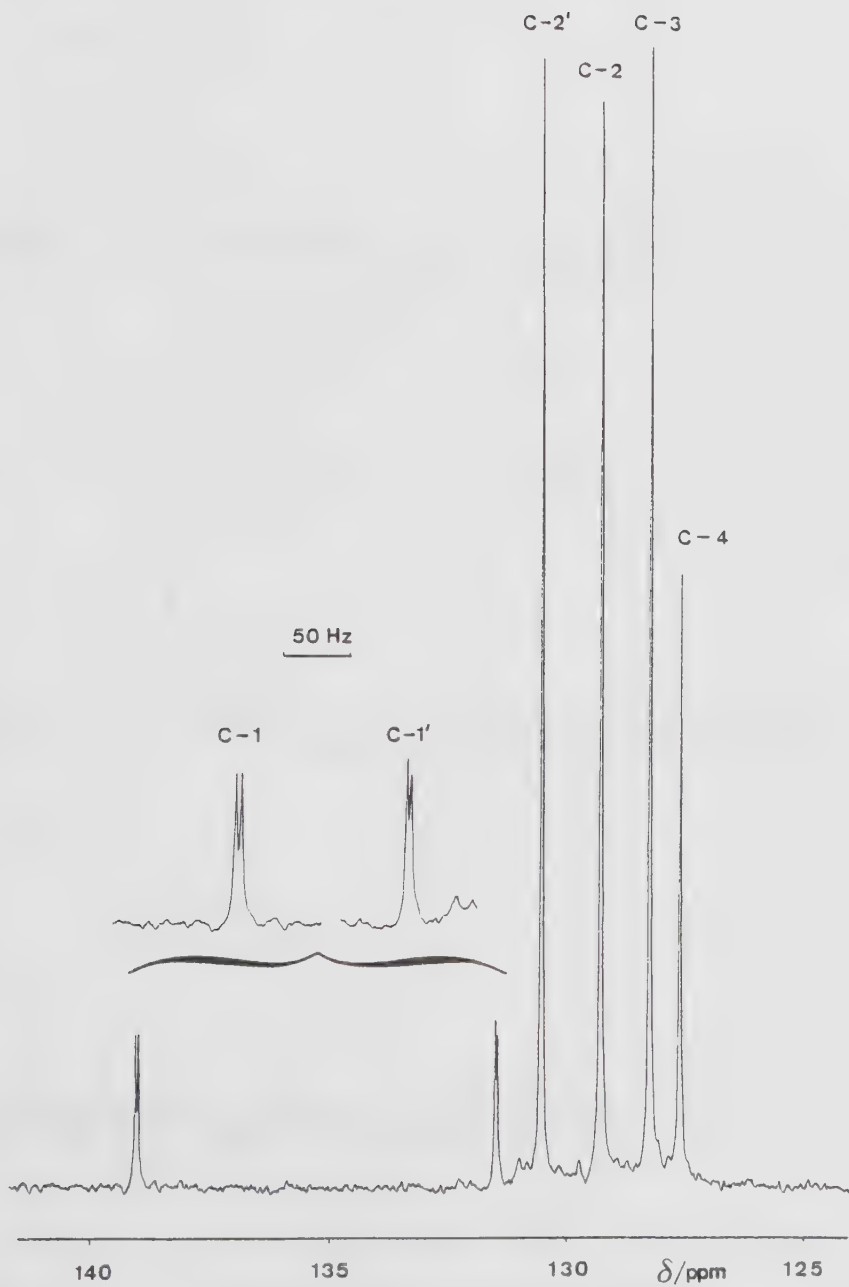


Abbildung 39 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Butatriens **6a** (gespreizt)

Das Aufspaltungsmuster im ^{13}C - ^1H gekoppelten Spektrum ist beim Butatrien 6d im Prinzip erklärt (Kap. 5.5.1.). Für die Positionen 2, 3, 4, 2', 3' sind die direkte Kopplung $J_{\text{C-H}} = 155 \text{ Hz}$ und zusätzlich trans-meta-Kopplungen von ca. 6-7 Hz zu sehen (Positionen 2 und 4: Triplett, Positionen 3, 2' und 3': Dublett).

Die C-Atome 1, 1' und 4' haben nur trans-meta-Kopplungen zu Triplett, das C- β -Signal ist unverändert.

Das C- α -Signal ist durch meta-Kopplung mit vier Protonen theoretisch zu einem Quintett aufgespalten, wegen der kleinen Kopplungskonstanten (cis-Kopplungsweg) ist im experimentellen Spektrum nur ein Multiplett zu sehen.

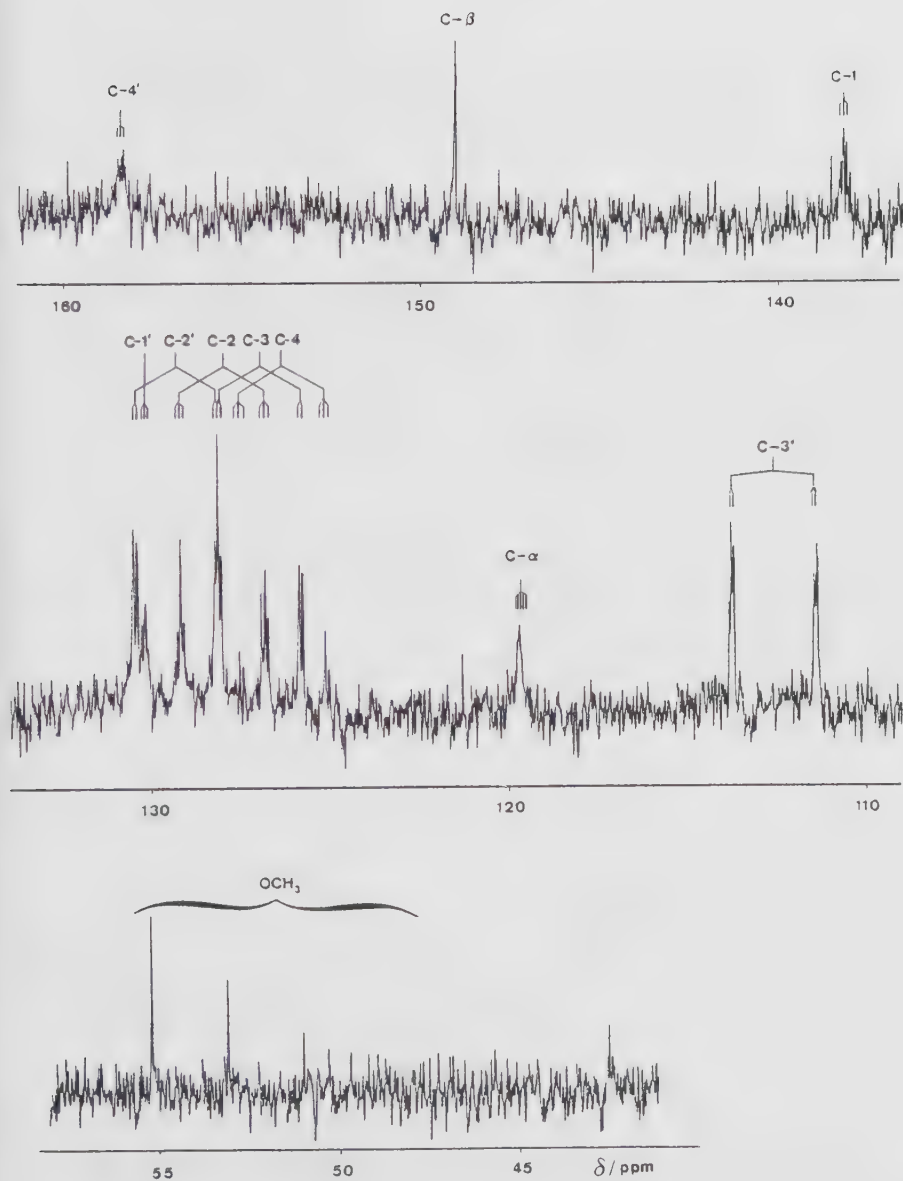


Abbildung 40 ^{13}C -NMR-Spektrum des Butatriens 6a

5.5.3. 1.4-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-butatrien (6c)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Butatriens 6c sind zwei nicht äquivalente, aber chemisch sehr ähnliche Phenylringe und zusätzlich zwei Arylringe mit chemisch ähnlichen ortho- und z.T. auch meta-Positionen vorhanden. Im Aromatenbereich kann daher nicht jedes Signal eindeutig zugeordnet werden, sondern es kann z.T. nur gruppenweise, auf Grund der Signallagen, Intensitäten und Aufspaltungsmuster der Protonenkopplung, zwischen der 1-, 2/3- und 4-Position unterschieden werden.

Die Signallagen der Kumulenkettencohlenstoffatome spiegeln eindeutig die mesomeren elektronischen Einflüsse der unterschiedlich polarisierenden Substituenten wieder (Abbildung 41), im gleichen Sinn, wenn erwartungsgemäß auch viel schwächer, wie bei dem push-pull Butatrien mit direkt an die Kumulenkette gebundenen Dimethylamino- und Acetylgruppen⁶⁹⁾ (Kap. 3.2.1.).

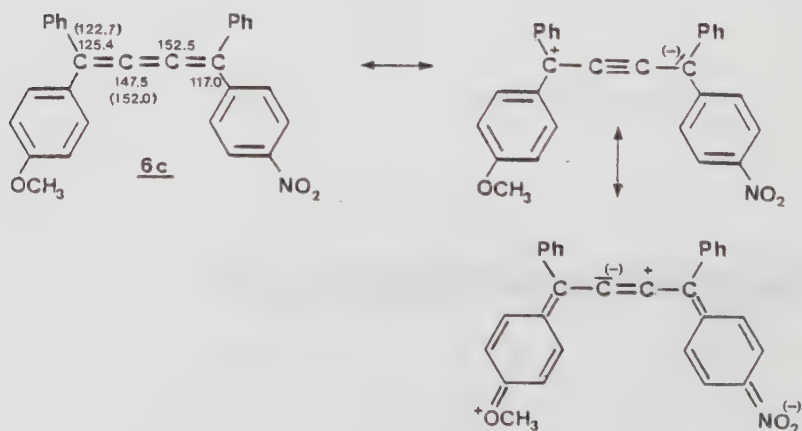
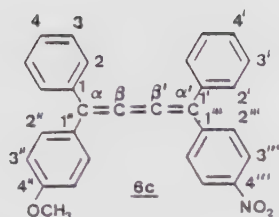


Abbildung 41 Butatrien 6c mit ^{13}C -chemischen Verschiebungen (ppm), in Klammern: Tetraphenylbutatrien⁷⁰⁾



C-Atom	δ /ppm	Butatrien <u>6c</u>	δ /ppm ^{a)}	$\Delta\nu$ /Hz ^{b)}	Intensität ^{c,d)}
		C-Atom			
Tetraphenylbutatrien					
α	122.74	α	125.4	2.6	1
β	152.03	β	147.5	3.5	0.9
		β'	152.5	2.6	1.2
		α'	117.0	2.6	0.8
1	138.81	1	137.1	0	0.4
2	129.46	1'	137.0	0	0.2
3	128.42	1''	136.4	5.2	1
		2	129.9	0	1.6
		3	128.5	0	1.8
		2'	128.3	4.4	2.3
		3'	128.0	2.7	2.2
		2''	127.7	1.7	2
		2'''	127.4	4.4	2.5
4	127.94	4	129.5	7.9	1.1
		4'	127.2	6.1	1
4-Methoxystyrol¹²⁷⁾					
1''	130.5				
2''	127.4				
3''	114.0	3''	113.0	4.4	1.7
4''	159.7	4''	158.8	2.6	1.1
OCH ₃	54.9	OCH ₃	54.8	2.6	1.2
4-Nitrostyrol¹²⁸⁾					
1'''	143.6	1'''	144.0	6.1	1.1
2'''	126.0				
3'''	123.1	3'''	122.8	0	1.2
4'''	146.5	4'''	145.1	2.1	1

Tabelle 15 ¹³C-chemische Verschiebungen (ppm) im ¹³C{¹H}-Spektrum des Butatriens 6c, zum Vergleich: Tetraphenylbutatrien⁷⁰⁾, 4-Methoxystyrol¹²⁷⁾ und 4-Nitrostyrol¹²⁸⁾. a) δ -Werte der cis,trans-Isomeren sind gemittelt b) Differenz der chemischen Verschiebungen der cis,trans-Isomeren c) addierte Intensität bei Signalen der cis,trans-Isomeren d) Signalintensität auf C- α = 1 bezogen

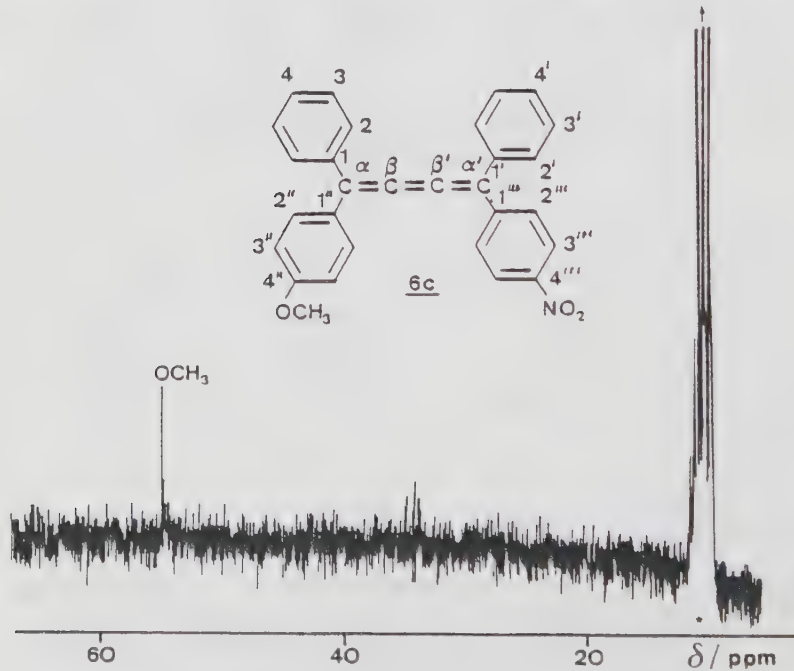
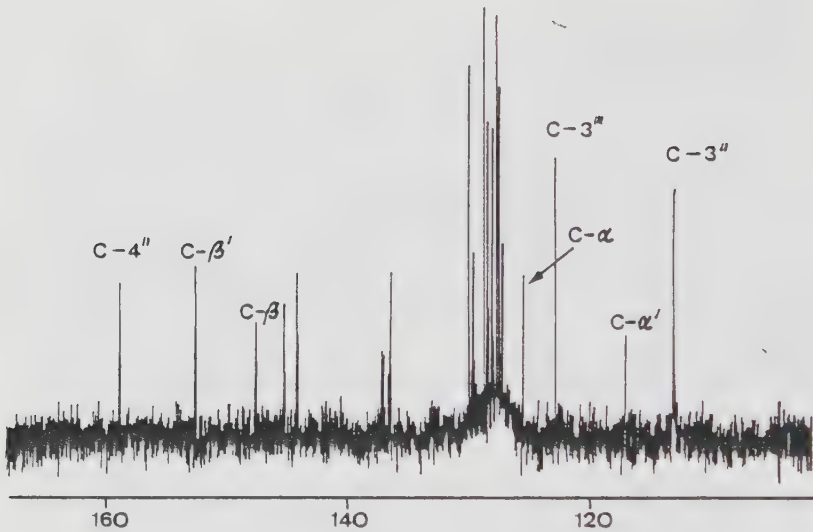


Abbildung 42

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Diphenyl-
1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-butatrien (6c)

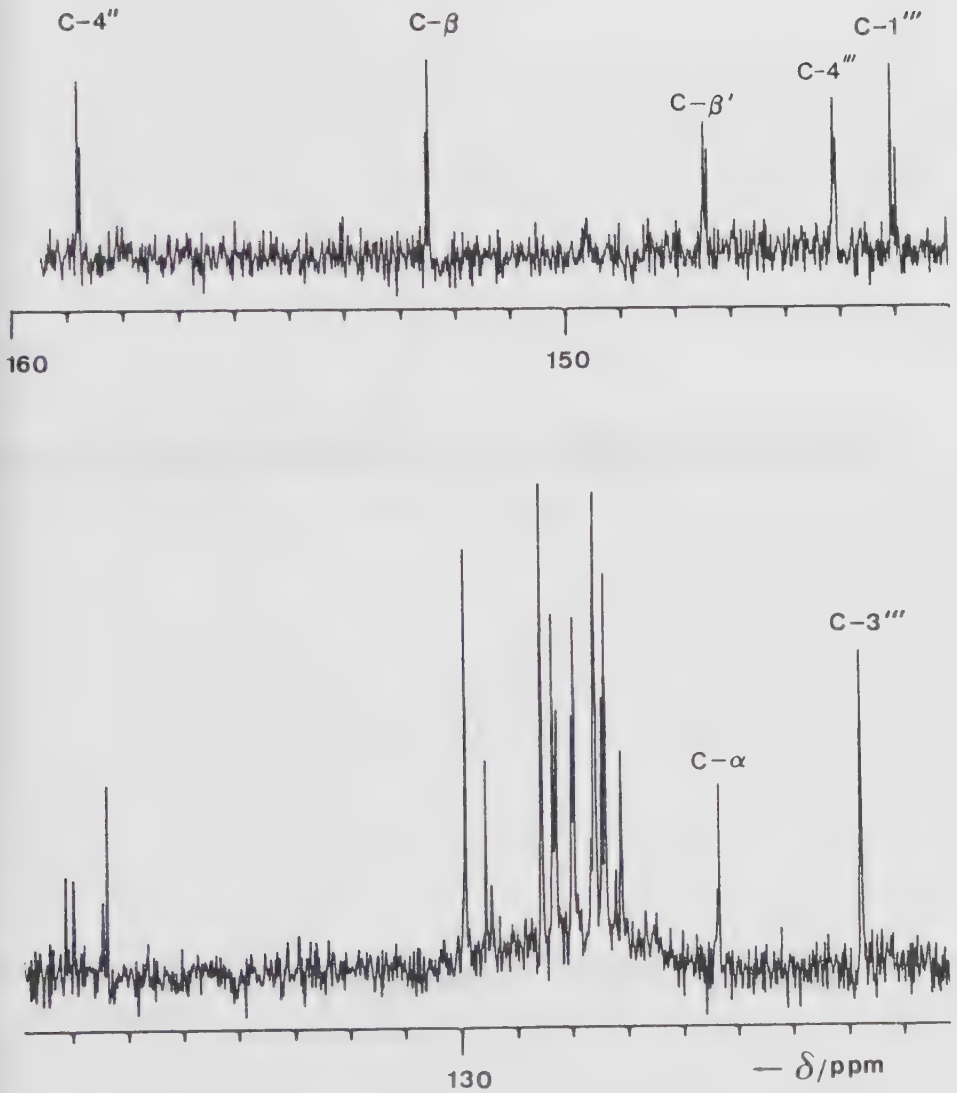


Abbildung 43 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Butatriens 6c
(gespreizt), Teil 1

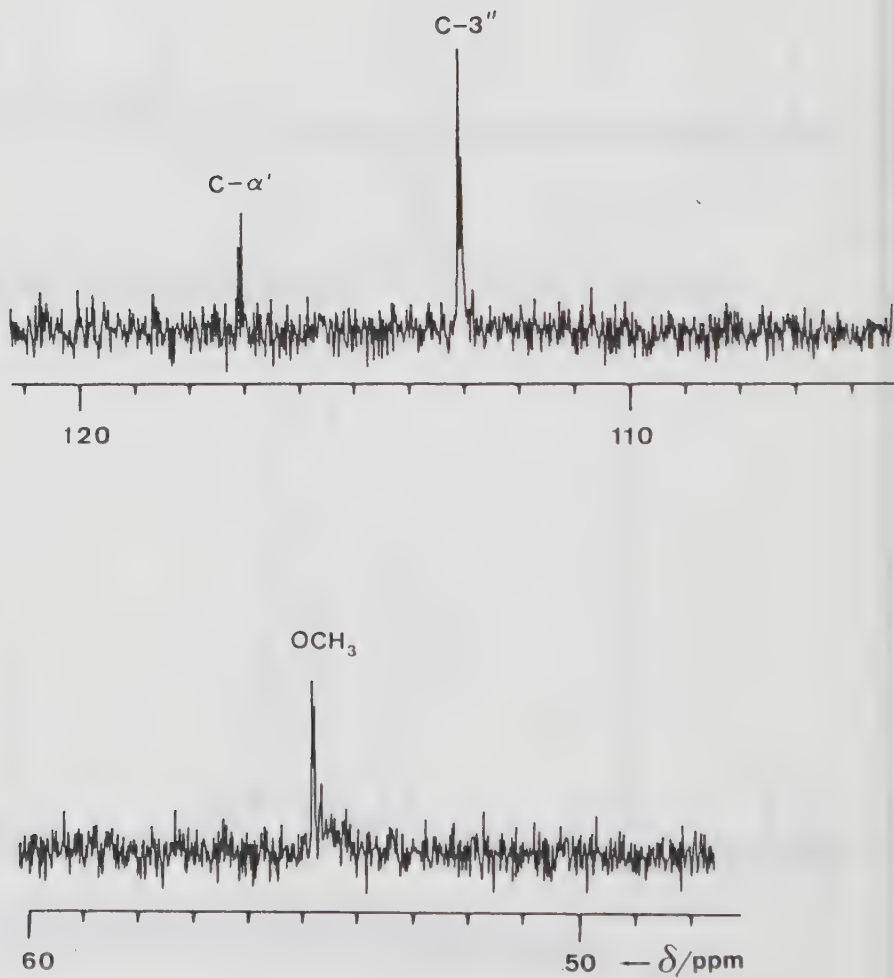


Abbildung 43 Teil 2

Im ^{13}C - ^1H gekoppelten Spektrum sind die Signale der Kumulenkettenkohlenstoffatome unverändert. So lassen sich die Signale von C- β und C- β' von den ebenfalls bei tiefem Feld mit geringer Intensität erscheinenden Signale von C-1''', und C-4''', die aber durch meta-Kopplungen aufgespalten sind, unterscheiden. Ebenfalls sind die Signale von C- α und C- α' von denen im gleichen Bereich, allerdings mit doppelter Signalthöhe auftretenden C-3'' und C-3''', die durch direkte Protonenkopplung ($J = 160 \text{ Hz}$) zum Dublett aufspalten, zu unterscheiden.

Die weiteren Kopplungen sind im Aromatenbereich wegen der Vielzahl dicht nebeneinander liegender Signale nicht genau zu bestimmen.

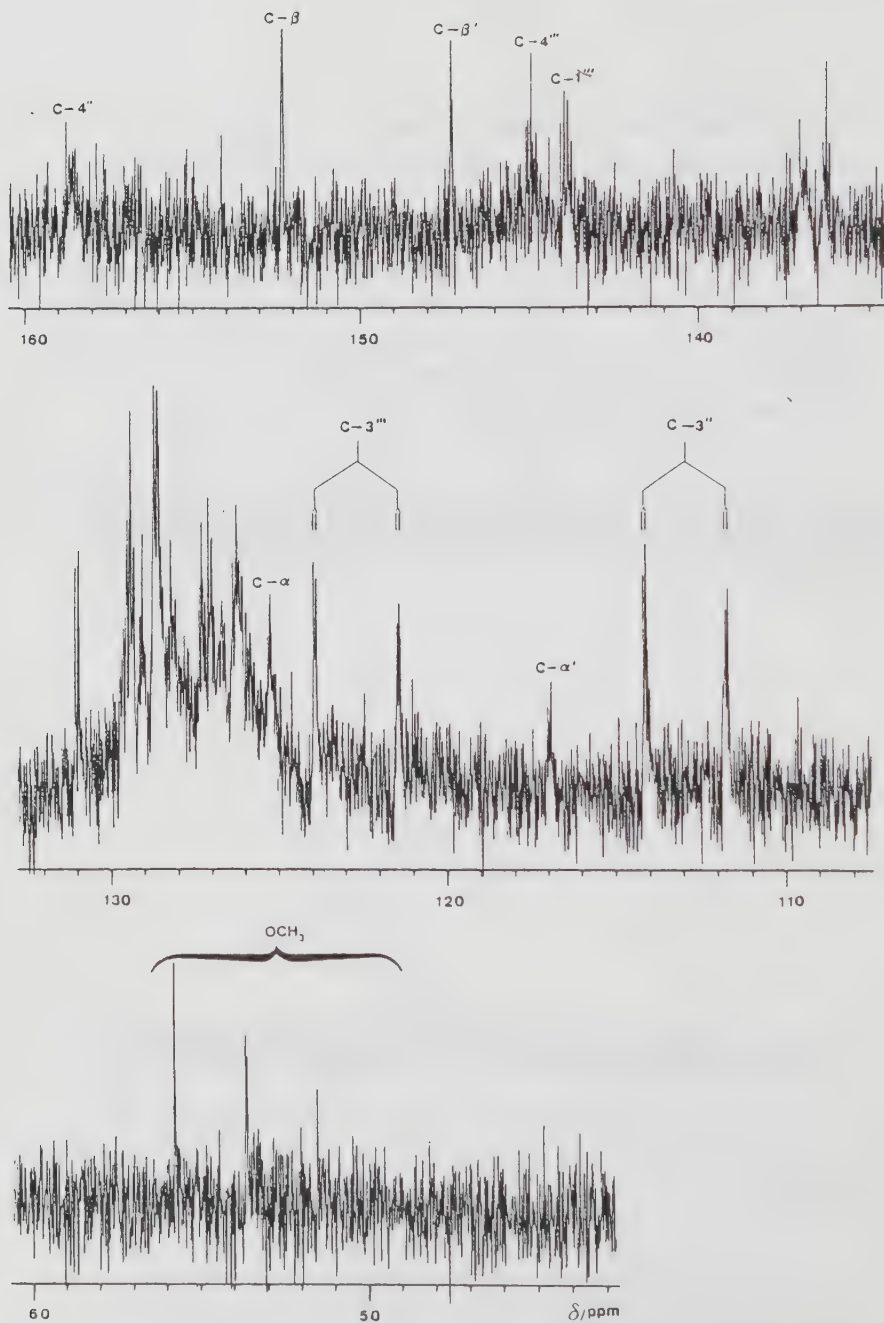
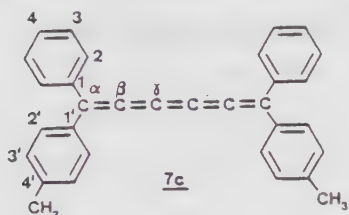


Abbildung 44 ^{13}C -NMR-Spektrum des Butatriens 6c

5.5.4. 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methylphenyl)-
hexapentaen (7c)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Hexapentaens 7c liegen die chemischen Verschiebungen für Phenyl- und Tolylylkohlenstoffatome sehr dicht nebeneinander, so daß z.T. die Signale nur gruppenweise zugeordnet werden können. Aus dem ^{13}C - ^1H gekoppelten Spektrum sind wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses keine weiteren Informationen zu entnehmen. Die Kohlenstoffatome der Kumulenkette sind jedoch eindeutig zuzuordnen.



C-Atom	δ/ppm	C-Atom	δ/ppm	Intensität ^{a)}
<u>Tetraphenylhexapentaen</u> ¹²⁸⁾				
α	124.71	α	124.2	1
β	149.42	β	148.5	1.1
γ	127.33	γ	126.6	1.1
1	137.96	1	138.7	1.1
2	129.16	1' } 4' }	138.2	1
			135.3	1.1
3	128.35	3	128.4	3.1
4	128.35	4		
<u>4-Methylstyrol</u> ¹²⁸⁾				
1'	136.5	2	129.34	3.1
2'	127.7	2' }	129.26	3.1
3'	127.7	3' }	129.2	3.6
4'	136.5			
CH_3	20.1	CH_3	21.3	0.6

Tabelle 16

^{13}C -chemische Verschiebungen (ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -
Spektrum des Hexapentaens 7c

a) Signalintensität auf C- α = 1 bezogen

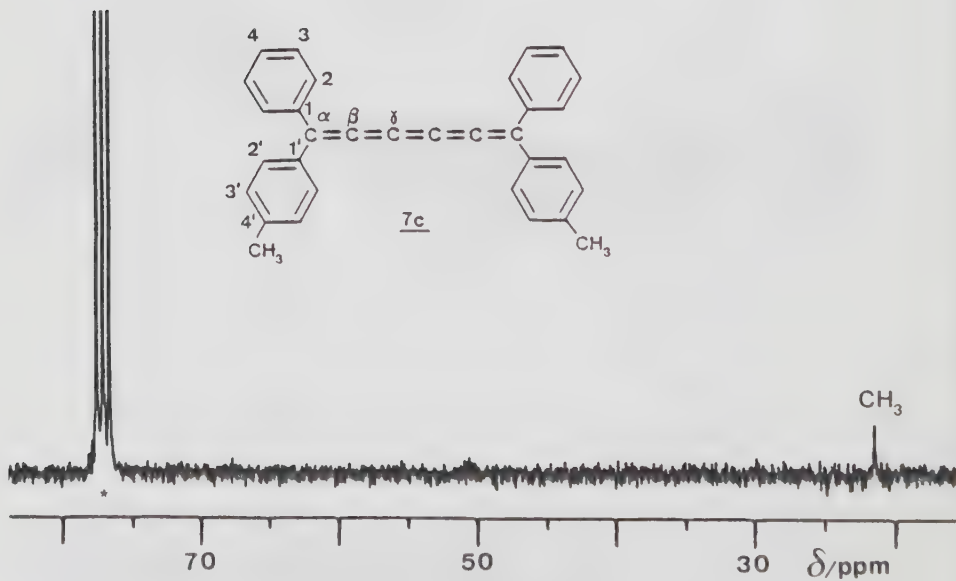
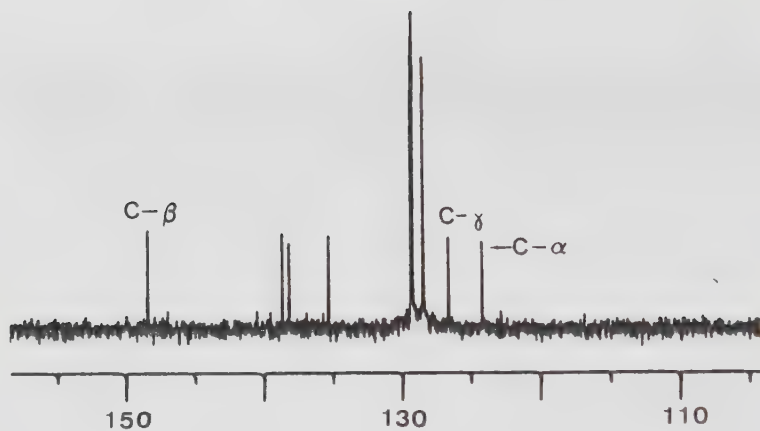


Abbildung 45

¹³C {¹H}-NMR-Spektrum von 1,6-Diphenyl-
1,6-bis-(4-methylphenyl)-hexapentaen (7c)

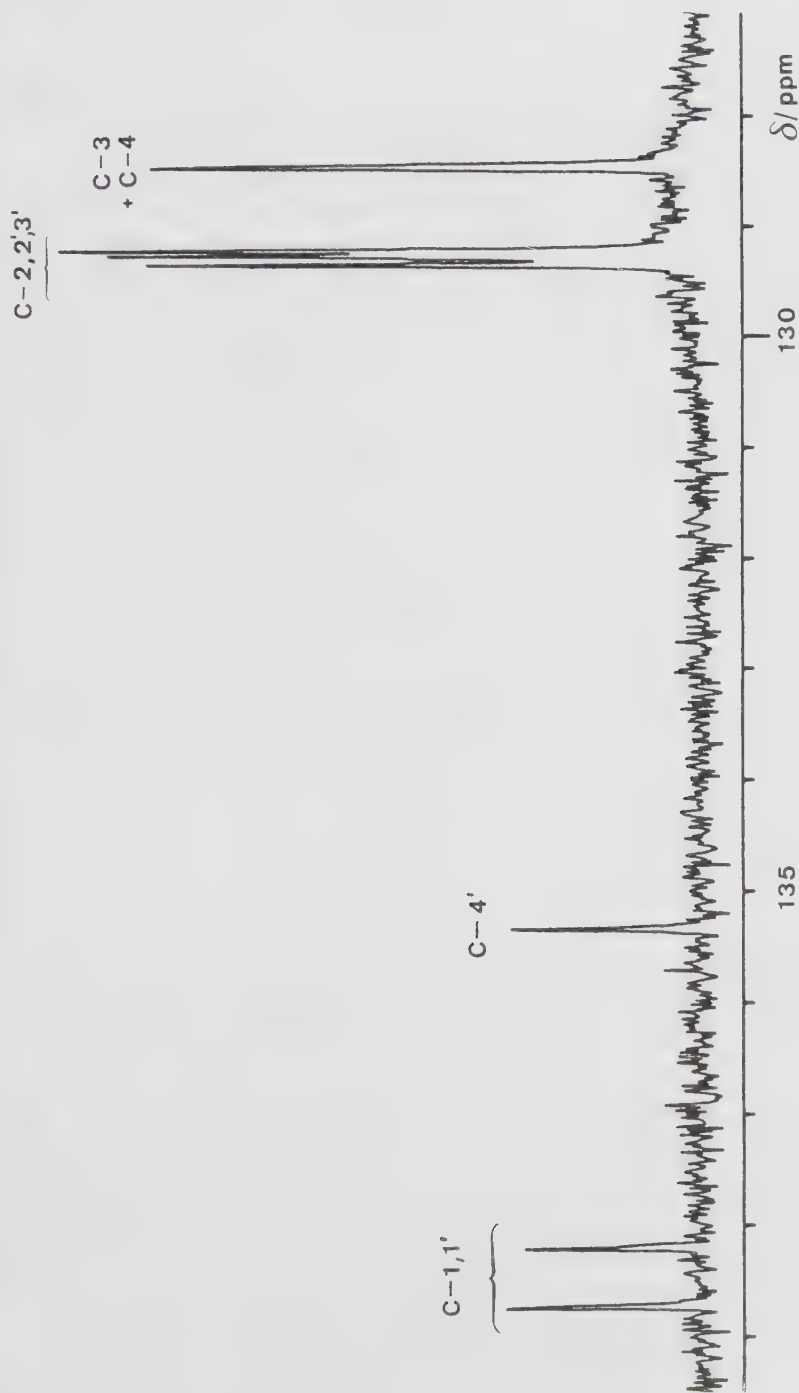


Abbildung 46 $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Hexapentaens 7c (Ausschnitt, gespreizt)

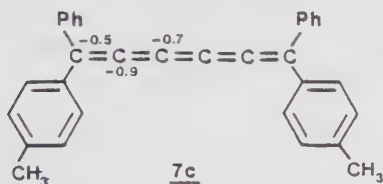
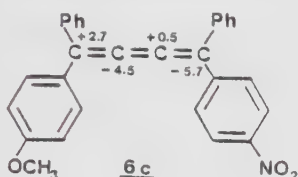
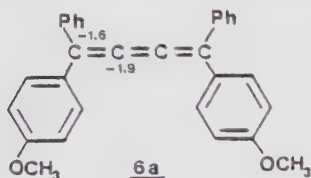
5.5.5. Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten

Der Vergleich der relativen gemittelten Signalintensitäten pro C-Atom bei den untersuchten Kumulenen (Tabelle 17) zeigt, daß bei kurzem delay die unterschiedlichen Relaxationszeiten (Kap. 3.2.2.) auch unterschiedliche Signalintensitäten bewirken, wobei erwartungsgemäß die mit Protonen verbundenen C-Atome höhere Signalintensitäten haben. Mit zunehmendem delay werden die relativen Intensitäten der unterschiedlichen Positionen eines Kumulens fast gleich (sehr deutlich auch im Spektrum des mit einem delay von 178 sec aufgenommenen 1.1-Diphenyl-4.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatriens⁹⁹⁾). Die erstaunlich geringe Signalintensität der Methoxy- und Methylgruppe deutet auf einen geringeren NOE hin (Abnahme des dipolaren Relaxationsmechanismus).

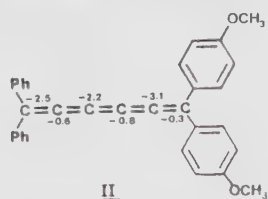
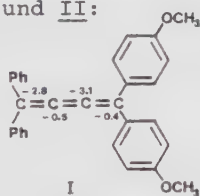
C-Atom	<u>6d</u> 5 sec	<u>6a</u> 5 sec	<u>6c</u> 20 sec	<u>7c</u> 60 sec	delay
α	1	1	1	1	
β	0.7	0.7	0.9	1.1	
β'			1.2		
α'			0.8		
δ				1.1	
Phenyl/Aryl					
1	0.9	2	0.6	1.1	
2	7.2	3.6	1.1	1.6	
3	6.4	3.7	1	1.5	
4	4.1	4	1	1	
$-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-$	2.1				
$-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	7.4				
OCH_3		3.8	1.2		
CH_3				0.6	

Tabelle 17 ^{13}C -Signalintensitäten pro C-Atom (gemittelt) der Kumulene 6d, 6a, 6c und 7c; C- α jeweils gleich 1 gesetzt

Besonders interessant ist die vergleichende Übersicht der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Kumulenkettenkohlenstoffatome relativ zum Tetraphenylbutatrien⁷⁰⁾ bzw. Tetraphenylhexapentaen⁷⁰⁾ ($\delta(\text{Kumulen}) - \delta(\text{Ph}_4\text{-kumulen})$):



Sehr gut in diese Reihe passen die in unserer Arbeitsgruppe^{99,106)} aus anderen Gründen aufgenommenen ^{13}C -Spektren der Kumulene I und II:



Wie auch aus den mesomeren Grenzformeln (Kap. 5.5.2.) hervorgeht, negativieren die Methoxy- und Methylgruppen in den Kumulenen 6a und 7c die C-Atome der Kette; im Trien besonders C- β , im Pentaen die gesamte Kette fast gleichmäßig. Bei den unsymmetrischen Kumulenen I und II und dem push-pull Trien 6c ist die Alternanz in der Ladungsdichte am Kohlenstoffatom, wie sie mit dipolaren mesomeren Grenzformeln (Kap. 5.5.2. und 5.5.3.) beschrieben werden kann, auch an den ^{13}C -chemischen Verschiebungen deutlich zu sehen.

6. Bestimmung der Aktivierungsparameter und Diskussion

6.1. Aktivierungsparameter aus dem Arrhenius- und Eyringplot

Wird die Temperaturabhängigkeit eines NMR-Spektrums durch einen dynamischen Prozess des Moleküls hervorgerufen, der zwei nicht miteinander koppelnde Kerne reversibel ineinander überführt, so läßt sich mit Gleichung (9) die Signalform und deren charakteristische Größe, die mittlere Lebensdauer τ der Kerne, berechnen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k eines solchen die NMR-Signalform bestimmenden Prozess ist nach Gleichung (22) mit τ verbunden:

$$k = 1 / 2 \tau \quad (22)^x$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich nach Arrhenius (23) und nach Eyring (24) die Aktivierungsparameter Freie Enthalpie $\Delta G^\ddagger$, Enthalpie $\Delta H^\ddagger$ bzw. Aktivierungsenergie E_a und die Entropie $\Delta S^\ddagger$ berechnen:

$$\ln k = - E_a / RT + A \quad (23)$$

A : Frequenzfaktor

$$\ln k = \ln (\alpha k_b T/h) - \Delta G^\ddagger / RT \quad (24a)$$

$$\ln k/T = \ln (\alpha k_b/h) + \Delta S^\ddagger / R - \Delta H^\ddagger / RT \quad (24b)$$

α : Transmissionkoeffizient

k_b : Boltzmannkonstante

h : Plancksches Wirkungsquantum

α gibt die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion an; da auf das NMR-Signal nur Reaktionen, die auch stattgefunden haben, einen Einfluß ausüben, ist $\alpha = 1$. Mit der Gibbs-Helmholtz Beziehung $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ kann man die Eyring-

^xAbleitung von Gleichung (22) s.S. 112. In der älteren Literatur wird auch $k = 1/\tau$ definiert.

Gleichung (24b) in der Energieeinheit cal umformen:

$$\lg k/T = 10.32 - \Delta H^\ddagger / 4.57 T + \Delta S^\ddagger / 4.57 \quad (25)$$

Aus den Steigungen der Geraden $\lg k = f(1/T)$ bzw. $\lg(k/T) = f(1/T)$ lassen sich dann die Aktivierungsenergie E_a bzw. Enthalpie $\Delta H^\ddagger$ entnehmen und aus dem Ordinatenabschnitt der Geraden $\lg(k/T) = f(1/T)$ für die Extrapolation $1/T = 0$ die Entropie $\Delta S^\ddagger$ berechnen.

Für das 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen (7a) und das 1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaen (7d) ergeben sich graphisch (Abbildung 47) folgende Werte:

Hexapentaen	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
<u>7a</u>	44.8	39.3	- 109.7
<u>7d</u>	59.4	57.8	- 51.1

Differenziert man die Arrhenius- und die Eyring-Gleichung (24b) nach T, unter der Annahme, daß E_a , $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ temperaturunabhängig sind, ergibt sich:

$$d \ln k / dT = E_a / RT^2 \quad (26)$$

$$d \ln k / dT = \Delta H^\ddagger / RT^2 + 1/T = (\Delta H^\ddagger + RT) / RT^2 \quad (27)$$

Aus dem Vergleich von Gleichung (27) und (26) folgt:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (28)^x$$

Diese Differenz zwischen E_a und $\Delta H^\ddagger$, die bei 320 K 2.7 kJ mol⁻¹ beträgt, findet sich bei den von uns graphisch bestimmten Werten in etwa bestätigt.

^x Gleichung (28) kann auch auf andere Weise^{65b)} für monomolekulare Reaktionen und alle Reaktionen in Lösung abgeleitet werden.

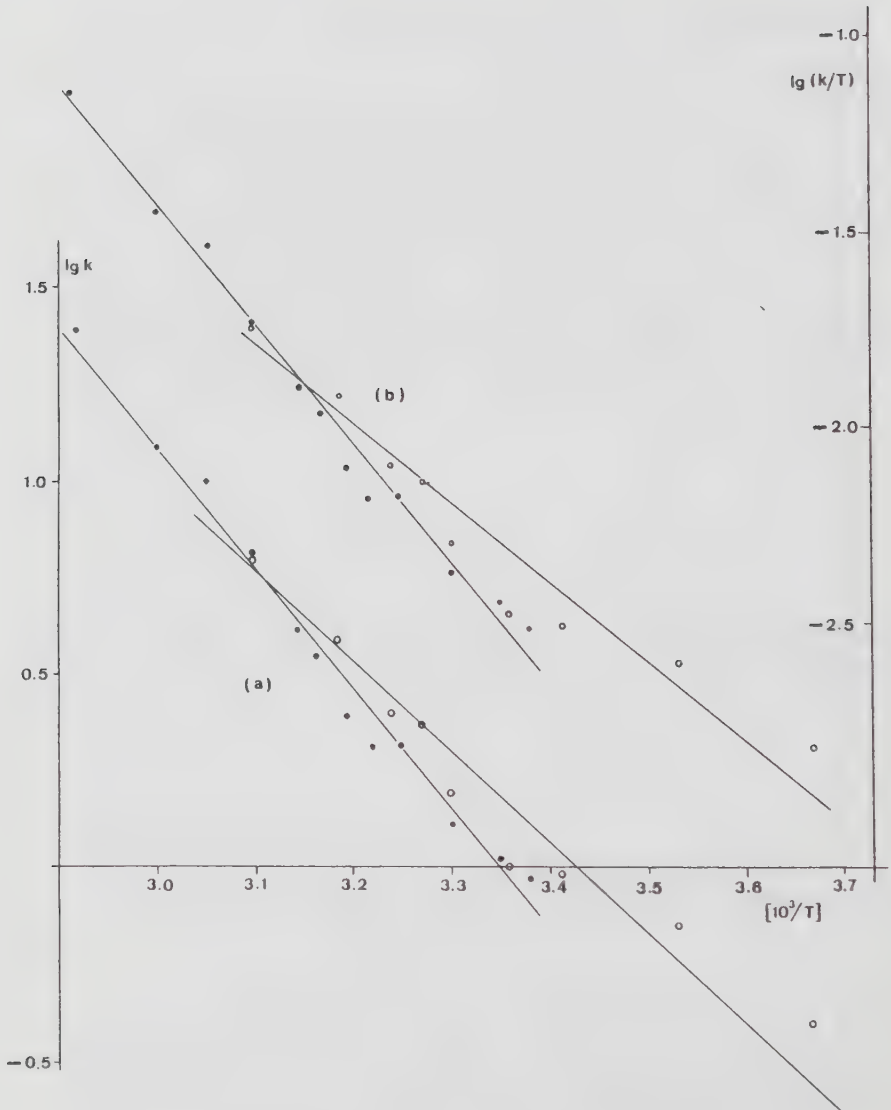


Abbildung 47

(a) Arrheniusplot $\lg k = f(1/T)$
 (b) Eyringplot $\lg(k/T) = f(1/T)$
 zur Bestimmung von E_a , $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$
 der Hexapentaene 7a (○-○) und 7d (●-●)

Die Bestimmung der Aktivierungsparameter aus dem Arrhenius- bzw. Eyring-plot hat zwei prinzipielle Nachteile.

- 1) Die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erlaubt für große k -Werte große Fehler, da k ja logarithmiert ist. Dies entspricht einer Wichtung der k -Werte, die mit zunehmender Temperatur (zunehmende k -Werte) abnimmt. Diese Wichtung ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll, denn bei unseren Messungen sind die k -Werte im Bereich der Koaleszenz am genauesten und werden mit zunehmender Entfernung vom Koaleszenzpunkt in Richtung größerer und kleinerer k -Werte ungenauer.
- 2) Da die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ aus der Extrapolation auf $1/T = 0$ gewonnen wird, ist ihr Fehler besonders groß; $\Delta S^\ddagger$ reagiert sehr empfindlich auf kleinere Änderungen der Steigung ($\Delta H^\ddagger$) im Eyring-plot.

Der Fehler von $\Delta G^\ddagger$ dagegen ist erheblich kleiner, als der von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$, ein zu großer (zu kleiner) $\Delta H^\ddagger$ -Wert bedingt auch einen zu großen (zu kleinen) $\Delta S^\ddagger$ -Wert, so daß sich wegen der Gibbs-Helmholtz Beziehung die Fehler zumindest teilweise kompensieren.

Insgesamt ergibt sich, daß die in der Literatur für die aus logarithmischen plots gewonnenen $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte angegebenen Standardabweichungen tendenziell geringer als die statistischen Fehler sind.

6.2. Aktivierungsparameter aus der nichtlinearen Eyringgleichung

Wesentlich genauer als die Auswertung der logarithmischen plots ist die direkte Anpassung der k-Werte an die Eyring-Exponentialfunktion

$$k = (k_b \cdot T/h) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \quad (29)$$

Der maximale statistische Fehler Δk von k ergibt sich aus der Approximation nach Taylor (Reihenentwicklung, Abbruch nach dem zweiten Glied):

$$\Delta k = \left(\frac{\partial k}{\partial \Delta H^\ddagger} \right) \Delta(\Delta H^\ddagger) + \left(\frac{\partial k}{\partial \Delta S^\ddagger} \right) \Delta(\Delta S^\ddagger) \quad (30)$$

$\Delta(\Delta H^\ddagger), \Delta(\Delta S^\ddagger)$: Fehler von $\Delta H^\ddagger$ bzw. $\Delta S^\ddagger$

Strenggenommen gilt die Taylor-Approximation jedoch nur für kleine Fehler $\Delta x/x \ll 1$, was beim Fehler von $\Delta S^\ddagger$ jedoch nicht gegeben ist.

Das Rechenprogramm ITERAT⁶⁷⁾ variiert $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ nach der Formel (30) so lange in Richtung auf einen minimalen Δk -Wert, bis die Variation keine Änderung im Δk -Wert mehr bringt. Theoretisch ist es also möglich, daß bei ungünstiger Wahl der Eingabewerte $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ nicht der kleinste Δk -Wert, sondern ein Zwischenminimum von Δk erreicht wird. Deshalb wurde die Rechnung mit verschiedenen Startparametersätzen von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ durchgeführt. Bei der iterativen Bestimmung ergeben sich $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ mit ihren Standardabweichungen und der RMS-Wert (residual mean square)

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n (k_{\text{ber.}} - k_{\text{exp.}})^2}$$

Der temperaturabhängige $\Delta G^\ddagger$ -Wert wurde für die Koaleszenztemperatur T_C mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet. Seine Standardabweichung $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ wurde nach dem bekannten Fehlerfortpflanzungsgesetz für einen Temperaturfehler ΔT_C von 1 K und einen k-Fehler $\Delta k/k$ von 10 % am Koaleszenzpunkt berechnet:

$$\Delta G^\ddagger = RT \ln(k_b T/hk)$$

$$\Delta(\Delta G^\ddagger) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial T} \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial k} \Delta k\right)^2}$$

$$\Delta(\Delta G^\ddagger) = \sqrt{(R (1 + \ln(k_b T/hk)) \Delta T)^2 + (RT \Delta k)^2}$$

$$\frac{\Delta(\Delta G^\ddagger)}{\Delta G^\ddagger} = \sqrt{(1 + (\ln(k_b T/hk))^{-1} \Delta T/T)^2 + ((\ln(k_b T/hk))^{-1} \Delta k/k)^2}$$

Die Auswertung der temperaturabhängigen Linienformanalysen der Methoxysignale des 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen (7a) und des 1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaen (7d) mit Hilfe der iterativen Ausgleichsrechnung der nichtlinearen Eyring-Gleichung ergibt folgende Werte (in kJ mol^{-1} bzw. $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) mit ihren Standardabweichungen:

Hexapentaen	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G_{T_C}^\ddagger$
<u>7a</u>	48.9 ± 2.5	-78.7 ± 8	73.3 ± 0.4
<u>7d</u>	60.7 ± 1.3	-42.3 ± 4	74.1 ± 0.4

6.3. Fehleranalyse

Für eine sinnvolle Interpretation der erhaltenen Aktivierungsparameter, insbesondere von $\Delta S^\ddagger$, sind nicht die Standardabweichungen oder RMS-Werte entscheidend, die ja nur eine Aussage darüber machen, wie dicht die k-Werte an einer Exponentialfunktion liegen, sondern die Abschätzung des systematischen Fehlers.

Wie schon früher erläutert (Kap. 5.4.4.), ist die natürliche Halbwertsbreite des NMR-Signals der kritische Eingabeparameter der Spektrensimulation. Im Bereich des langsamen chemischen Austausches führt z.B. eine zu große Linienbreite zu zu kleinen k-Werten. Im Bereich oberhalb der Koaleszenz führt eine zu große Linienbreite dagegen zu zu großen k-Werten, was insgesamt eine Vergrößerung von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ bewirkt. Im Bereich der Koaleszenz dagegen hat die natürliche Linienbreite (in gewissen Grenzen) keinen Einfluß auf die Linienform; die Spektren lassen sich in diesem Bereich mit unterschiedlichen Linienbreiten aber gleichen k-Werten simulieren.

Die Spektren des Hexapentaens 7d wurden mit den temperaturunabhängigen Linienbreiten 0.5 Hz, 0.6 Hz und 0.7 Hz simuliert, wobei mit 0.6 Hz die beste Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Spektren erreicht wurde.

Die Auswertung der mit 0.5 Hz und 0.7 Hz simulierten Spektren führte zu Differenzen im $\Delta H^\ddagger$ -Wert von ca. 8 kJ mol⁻¹ und im $\Delta S^\ddagger$ -Wert von ca. 25 J K⁻¹ mol⁻¹. Der $\Delta G_{TC}^\ddagger$ -Wert blieb erwartungsgemäß unbeeinflusst (mit einer Differenz geringer als 0.04 kJ mol⁻¹). Es zeigt sich, daß der Fehler in der Bestimmung der natürlichen Halbwertsbreite entscheidend für den Fehler von $\Delta H^\ddagger$ und insbesondere $\Delta S^\ddagger$ ist, wogegen andere Fehlerquellen (z.B. Temperaturmessung)

vernachlässigt werden können. Wird die Fehlerbreite in der Bestimmung der natürlichen Halbwertsbreite mit ± 0.05 Hz angenommen, so lassen sich die Gesamtfehler (statistische und systematische) abschätzen für $\Delta H^\ddagger$ zu $\pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger$ zu $\pm 12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger$ zu $\pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Da die Genauigkeit der k-Werte im Bereich der Koaleszenz also am größten ist, ergibt sich die für die Beurteilung von Literaturdaten wichtige Folgerung, daß ein großes Temperaturintervall nur den statistischen Fehler reduziert, den systematischen dagegen tendenziell erhöht.

Tabelle 18 faßt die Ergebnisse aller Berechnungen der Aktivierungsparameter nach der Näherungsmethode der Koaleszenztemperatur (Gleichung 20), aus der graphischen Auswertung des Arrhenius- bzw. Eyringplots und iterativ aus der nichtlinearen Eyringgleichung zusammen.

Kumulen	Lösungs- mittel	Koaleszenz ^{a)} T_c	$\Delta G_{TC}^\ddagger$	graphisch ^{b)} E_a	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	Iteration ^{c)} $\Delta G_{TC}^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
1.6-Diphenyl-1.6-bis- (4-methoxyphenyl)- hexapentaen (7a)	$CDCl_3$	306 ± 2	72.0 ± 0.4	44.8	39.3	-109.7	0.19	73.3 ± 0.4	48.9 ± 4 -78.7 ± 12
1.6-Diphenyl-1- (4-methoxyphenyl)-6- (4-nitrophenyl)- hexapentaen (7d)	$CDBr_3$ $CDCl_3$ $[D_8]Toluol$	318 ± 2 313 ± 2 323 ± 3	74.1 ± 0.4 72.4 ± 0.4 73.3 ± 0.8	59.4	57.8	-51.1	0.35	74.1 ± 0.4	60.7 ± 4 -42.3 ± 12
zum Vergleich 1.4-Diphenyl-1.4-bis- (4-methoxyphenyl)- butatrien (6a)	$CDBr_3$	>400	>90						
1.4-Diphenyl-1- (4-methoxyphenyl)-4- (4-nitrophenyl)- butatrien (6c)	$CDBr_3$	>400	>94						
1.4-Diphenyl-1.4-di- tert.butyl-butatrien (6d)	$[D_6]DMSO$	>400	>84						

Tabelle 18 berechnete Aktivierungsparameter der Kumulene mit geschätzten Fehlern

(a) aus der Koaleszenztemperatur nach Gleichung (20)

(b) graphisch aus dem Arrhenius- bzw. Eyringplot

(c) aus der nichtlinearen Eyringgleichung

E_a , $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$: in kJ mol⁻¹; $\Delta S^\ddagger$: in J K⁻¹ mol⁻¹; T: in K

6.4. Diskussion

Mechanismus und Aktivierungsparameter der cis,trans-Isomerisierung sind bei Ethylenen häufig untersucht worden¹²⁹⁻¹³²⁾, bei Kumulenen jedoch liegt immer noch wenig experimentelles Material vor, so daß Aussagen über den Übergangszustand der Kumulenisomerisierung vor allem im Vergleich mit den bei Ethylenen gefundenen Daten möglich sind.

In der Reihe der Ethylene (und Polyene) hat Ethylen selbst mit $275.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ den höchsten Wert der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ (gemessen am trans-Dideuteroethylen³³⁾), Substituenten erniedrigen die Energiebarriere. Aromatische Substituenten stabilisieren den Übergangszustand (pro Phenylring ca. 54 kJ mol^{-1} Stabilisierung des Übergangszustandes, vermindert um ca. 8 kJ mol^{-1} konjugative Stabilisierung des Grundzustandes, ergibt ca. 46 kJ mol^{-1} Erniedrigung der Energiebarriere¹³²⁾), voluminöse Reste und die Doppelbindung polarisierende Reste destabilisieren den planaren Grundzustand. Ein Beispiel aus der Kumulenreihe ist das sterisch gehinderte 1.4-Bis-(2-nitrodiphenyl)-butatrien¹⁶⁾, dessen Isomerisierungsbarriere mit 81.3 kJ mol^{-1} um ca. 42 kJ mol^{-1} niedriger als die anderer Butatriene ist und das damit im Bereich der Hexapentaene liegt.

Im Übergangszustand der thermischen geometrischen Isomerisierung von Ethylenen (und auch Kumulenen) sind die Ebenen der Substituenten zueinander um 90° gegenüber dem Grundzustand verdrillt. Bei Ethylenen und Kumulenen mit ungerader Doppelbindungszahl hat der Übergangszustand zwei optische Isomere (bei Kumulenen mit gerader Doppelbindungszahl cis,trans-Isomere), was den Frequenzfaktor verdoppelt und somit die Aktivierungsentropie um ca.

$5.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ vergrößert¹³²⁾. Obwohl für Singulett und Triplett im Übergangszustand des Ethylens etwa die gleiche Energie berechnet wurde, sollte die thermische Isomerisierung aus quantenmechanischen Gründen nicht mit einem Multiplizitätswechsel verbunden sein. Bei photochemischen oder katalytischen Isomerisierungen sind dagegen Triplettzustände (auch erkennbar an sehr niedrigen Enthalpie- und stark negativen Entropiewerten) und alternative chemische Mechanismen (z.B. über Carbene) denkbar. Die typischen $\Delta S^\ddagger$ -Werte liegen für Ethylene zwischen 0 und $-40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ in der Gasphase bzw. 0 und $-80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ in Lösung¹³⁰⁾. Entropie- und Enthalpiewerte sind dadurch miteinander verbunden, daß die Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes (z.B. durch aromatische Substituenten), die eine Erniedrigung der Aktivierungsenthalpie bewirkt, interne Rotationen einschränkt und damit auch die Entropie erniedrigt.

Im Übergangszustand der cis,trans-Isomerisierung von Butatrienen und Hexapentaenen liegen die vier Substituenten in zwei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen, wobei zwei π -Elektronen des Kumulengerüsts entkoppelt sind (Abbildung 48). Die Resonanzstabilisierung der entkoppelten Elektronen erfolgt durch zweifache Allylresonanz bzw. Pentadienylresonanz (Grenzformeln 2 und 3) und Propargylresonanz (Grenzformel 4), was die große Differenz in den Aktivierungsenthalpien von Ethylenen (ca. $250\text{--}270 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Butatrienen ($113\text{--}130 \text{ kJ mol}^{-1}$) bzw. Hexapentaenen (ca. $50\text{--}80 \text{ kJ mol}^{-1}$) erklärt.

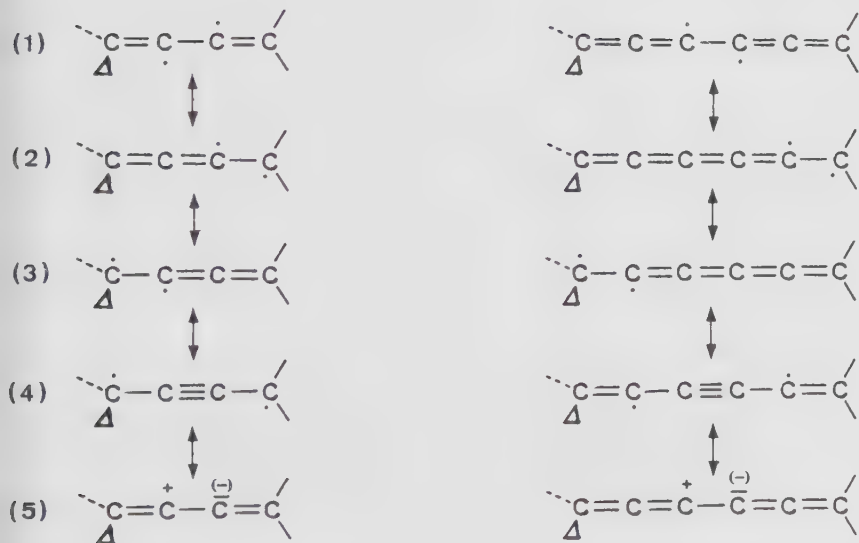


Abbildung 48 Grenzformeln des Übergangszustandes der cis,trans-Isomerisierung bei Butatrienen und Hexapentaenen

In der Tabelle 19 sind die von uns gefundenen Aktivierungsparameter der cis,trans-Isomerisierung von 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen (7a) und 1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaen (7d) mit den beiden bisher literaturbekannten Werten für Hexapentaene zusammengestellt.

	T_c (K)	$\Delta G_{Tc}^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
<u>7a</u>	306	73.3 ± 0.4 ^{a)}	48.9 ± 4 ^{a)}	-78.7 ± 12 ^{a)}
<u>7d</u>	318	74.1 ± 0.4 ^{a)}	60.7 ± 4 ^{a)}	-42.3 ± 12 ^{a)}
<u>A</u> ¹⁴⁾	298	86.9 ± 4 ^{c)}	80 ± 6 ^{c)}	-23 ± 15 ^{c)}
<u>B</u> ²³⁾	380	87.5 ± 1 ^{b)}	79.9 ± 6 ^{c)}	-20 ± 15 ^{c)}

Tabelle 19 Aktivierungsparameter der cis,trans-Isomerisierung der Hexapentaene 7a, 7d, 1.6-Diphenyl-1.6-di-tert.butyl-hexapentaen (A) und 2.2.9.9-Tetramethyl-1,3.8.10-tetraphenyl-3,4.5.6.7-decapentaen (B)
^{a)} geschätzter Fehler ^{b)} Standardabweichung
^{c)} geschätzter maximaler Fehler

Die Aktivierungsenthalpien unserer vollaromatischen Hexapentaene 7a und 7d liegen um 20 bis 30 kJ mol⁻¹ niedriger als die der alkylarylsubstituierten Hexapentaene A und B, was durch die zusätzliche Resonanzstabilisierung der zwei Phenylringe zu erklären ist. Erwartungsgemäß ist diese Stabilisierung geringer als bei entsprechenden Ethylenen (beim Übergang vom 2-Buten zum Stilben ergibt sich pro Phenylring eine Stabilisierung von ca. 46 kJ mol⁻¹ ¹³²⁾).

Die $\Delta S^\ddagger$ -Werte der Hexapentaene 7a und 7d sind, auch unter Berücksichtigung des relativ großen Fehlers, signifikant negativer als die der Pentaene A und B. Ursache dafür ist vor allem die verbesserte Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes, die auch die niedrigeren Aktivierungsenthalpien bewirkt. Nicht zu klären ist, ob auch eine stärkere sterische Hinderung im Übergangszustand oder etwa ein Triplettmechanismus vorliegt. (Für das Pentaen B hatte der Zusatz von paramagnetischem Verschiebungsreagenz keinen Einfluß auf die Isomerisierungsbarriere²³⁾).

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Hexapentaene 7a und 7d ist nahezu gleich und liegt, auf gleiche Temperatur bezogen, etwa 10 kJ mol^{-1} niedriger als die der Pentaene A und B. Für das unsymmetrisch mit Gruppen entgegengesetzter elektronischer Effekte substituierte Pentaen 7d haben wir keine Lösungsmittelabhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie gefunden. (Auch bei symmetrischen alkylarylsubstituierten Kumulenen ergab sich keine Abhängigkeit der $\Delta G^\ddagger$ -Werte vom Lösungsmittel²³⁾). Die Grenzformel (5) (Abbildung 48) hat somit keine Bedeutung, der Übergangszustand der cis,trans-Isomerisierung arylsubstituierter Kumulene ist also unpolar.

7. Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach TOTTOLI der Fa. Büchi (Typ SMP 20) bzw. nach KOFLER bestimmt und sind nicht korrigiert. - Der verwendete Petrolether hatte den Siedebereich $40-80^{\circ}\text{C}$. - Aluminiumoxid (neutral oder basisch) und Kieselgel (0.063-0.02 mm) der Fa. WOELM dienten zur Säulenchromatographie. - Für dünnschichtchromatographische Untersuchungen wurden DC-Karten SI F (Riedel de Haen) verwendet. - Aufarbeiten bedeutet: ggf. Neutralisieren der wässrigen Phase, Aufnehmen bzw. Extrahieren mit Ether oder Benzol, Neutralwaschen der organischen Phase, Trocknen über Natriumsulfat oder Calciumchlorid, Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum am Rotationsverdampfer. - Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin mit einem PERKIN ELMER Modell 240 durchgeführt. Bei der Analyse der Kumulene verblieb meist ein Verbrennungsrückstand (auch bei den DC-einheitlichen chromatographierten Proben), es wurden deshalb auch die Kohlenstoffanalysenwerte bezogen auf die verbrannte Substanz angegeben. - Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER Modell 257, 377 und 580 B, die UV/VIS-Spektren mit einem BECKMAN Acta M 6 und einem PERKIN-ELMER Modell 330 und die Massenspektren bei 70 bzw. 80 eV mit einem VARIAN MAT CH 5 DF, 711 und 112 S aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN XL-100 und einem BRUKER WH-270-Spektrometer (Temperaturkonstanz besser als $\pm 1^{\circ}\text{C}$) aufgenommen, die ^1H -NMR-Spektren bei 100 MHz und 270 MHz, die ^{13}C -NMR-Spektren bei 67.88 MHz. Chemische Verschiebungen (δ) sind auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$) bezogen. Entweder diente TMS als interner Standard oder die chemische Verschiebung wurde (bei den Spektren der Kumulene 6 und 7) auf die Lösungsmittelsignale von Chloroform (^1H : $\delta = 7.24$, ^{13}C : $\delta = 77.0$), von Bromoform (^1H : $\delta = 6.8$, ^{13}C : $\delta = 10.2$) und von Toluol (^1H : $\delta = 7.2$) bezogen.

Die Ermittlung der Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten der Hexapentaene erfolgte mit dem von H.BAUER, FU Berlin, geschriebenen FORTRAN-Programm DNMRZ nach GÜNTHER^{57a)}.

Die Bestimmung der Aktivierungsparameter erfolgte mit dem FORTRAN-Programm ITERAT⁶⁷⁾ zur Ausgleichsrechnung nichtlinearer Gleichungen. Alle FORTRAN-Rechnungen wurden auf einer CDC CYBER 170 am Rechenzentrum der FU Berlin durchgeführt.

7.1. Benzophenone (1)

4-Methylbenzophenon (1c)¹³³⁾

92 g (1 mol) Toluol und 100 g (0.75 mol) Aluminiumtrichlorid werden unter Kühlung mit 140.6 g (1 mol) Benzoylchlorid in 92 g (1 mol) Toluol versetzt. Danach wird 2 Stdn. auf 60° C erhitzt, mit Eis hydrolisiert und in Methylenchlorid aufgearbeitet. Der Rückstand wird destilliert (Sdp. 119° C, 0.5 Torr). Aus Petrolether kristallisieren 60.5 g (31 % d.Th.) 1c, Schmp. 59° C (Lit.¹³³⁾: 59.5° C).

4-Fluorbenzophenon (1d)¹³⁴⁾

198 g (2 mol) Fluorbenzol und 160 g (1.2 mol) Aluminiumtrichlorid werden wie bei 1c beschrieben mit 140 g (1 mol) Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht. Aus Petrolether kristallisieren 146 g (72 % d.Th.) 1d, Schmp. 47-48° C (Lit.¹³⁴⁾: 48.2° C).

7.2. Diarylpropinole (2a-d)

Allgemeine Vorschriften

(a) Äthinierung von Benzophenonen mit Natrium in flüssigem Ammoniak (Nef-Reaktion)^{94,108)}

In ca. 300 ml flüssigem Ammoniak werden unter Rühren und Einleiten von trockenem Acetylen 0.22 mol Natrium in kleinen Stücken so langsam gegeben, daß die auftretende Blaufärbung sofort wieder verschwindet. Dann werden 0.1 mol Benzophenon in 50 bis 100 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Nach Verdunstenlassen von Ammoniak wird mit Ammoniumchloridlösung hydrolisiert, aufgearbeitet und das Rohprodukt chromatographisch oder destillativ gereinigt.

(b) Äthinierung von Benzophenonen mit Kaliumhydroxid in organischen Lösungsmitteln (Favorski-Reaktion)^{92a,93,94)}

Eine Suspension von 0.4 mol Kaliumhydroxid (technisches Pulver) in ca. 100 ml absol. Dimethylformamid (oder N-Methylpyrrolidon) wird 15 Min. in der Kälte mit trockenem Acetylen gesättigt und 0.05 mol Benzophenon in ca. 100 ml des gleichen Lösungsmittels werden unter Kühlung und schwachem Acetyleneinleiten zugetropft. Es wird mit Eis hydrolysiert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird chromatographisch oder destillativ gereinigt.

1-Phenyl-1-(4-methoxyphenyl)-2-propin-ol-(1) (2a)⁹⁷⁾

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 25 g (0.118 mol) 4-Methoxybenzophenon (1a) mit Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak erhält man als Rohprodukt 25.2 g Propinol 2a, das mit wenig Benzophenon 1a verunreinigt ist. Das Öl wird an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:1 chromatographiert. Aus 50 ml Toluol kristallisiert bei -20° C rein weißes 2a, das in der Kälte abfiltriert und getrocknet wird (Lösungsmittelreste erniedrigen den Schmelzpunkt von 2a erheblich, so daß bei Raumtemperatur nur Öl erhalten wird). Man erhält 21.6 g (77 % d.Th.) weiße Kristalle des Propinols 2a vom Schmp. 47° C (Lit.⁹⁷⁾: 48° C). DC : $R_f = 0.42$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (KBr): 3445 (s, OH); 3285 (s, -C≡C-H); 3060-3000 (w, arom. C-H Valenz); 2960-2840 (w, C-H Valenz der Methoxygruppe); 2105 (w, -C≡C-); 1610, 1510 (s, arom. C-C Deformation); 1250 (s, C-OCH₃ Valenz); 1030 (s, O-CH₃ Valenz) cm⁻¹. - Massenspektrum (40° C, 80 eV): m/e = 283 (ca. 50 %, M⁺); 223 (M⁺-CH₃); 221 (M⁺-OH); 207 (M⁺-OCH₃); 161 (100 %, M⁺-C₆H₅); 108 (C₆H₅OCH₃⁺); 77 (C₆H₅⁺).

C₁₆H₁₄O₂ (238.29)

Ber. C 80.65 H 5.92

Gef. C 80.56 H 5.86

1-Phenyl-1-(4-nitrophenyl)-2-propin-ol(1) (2b)⁷⁷⁾

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Aus 11.5 g (0.05 mol) 4-Nitrobenzophenon (1b) und Kalium-acetylid in absol. Dimethylformamid bei -10°C erhält man nach Chromatographieren an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:1 als zweite Fraktion 10.9 g (85 % d.Th.) weißes Pulver 2b vom Schmp. 90°C (Lit.⁷⁷⁾ : $88-90^{\circ}\text{C}$). Als dritte Fraktion werden 1.45 g 4b erhalten.

DC : $R_f = 0.5$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (KBr) : 3445 (s, OH); 3260 (s, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$); 3110-3080 (w, aromat. C-H Valenz); 2105 (w, $-\text{C}\equiv\text{C}-$); 1610, 1590, 1515 (s, aromat. C-C Deformation); 1355 (s, NO_2) cm^{-1} .

Massenspektrum (90°C , 80 eV) $m/e = 253$ (ca. 80 %, M^+);

236 (M^+-OH); 207 (M^+-NO_2); 131 (100 %, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$);

77 (C_6H_5^+). - UV-Spektrum (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 198 (4.44); 275 (4.01).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (253.26)

Ber. C 71.14 H 4.38 N 5.53

Gef. C 71.23 H 4.30 N 5.64

1-Phenyl-1-(4-methylphenyl)-2-propin-ol(1) (2c)⁹⁷⁾

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 26 g (0.13 mol) 4-Methylbenzophenon (1c) mit Natrium-acetylid in flüssigem Ammoniak werden 29 g (100 % d.Th.) Propinol 2c als Öl erhalten (Lit.⁹⁷⁾ : Kp. 163°C , 3 Torr).

DC : $R_f = 0.66$ (Benzol/Essigester 8:1). -

Massenspektrum (150°C): $m/e = 222$ (56 %, M^+); 221 (36 %, M^+-H); 207 (52 %, M^+-CH_3); 205 (15 %, M^+-OH); 189 (19 %, $\text{M}^+-\text{H}-\text{OH}-\text{CH}_3$); 145 (61 %, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5$); 131 (21 %, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 119 (18 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{CO}^+$); 91 (36 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$); 77 (24 %, C_6H_5^+).

1-Phenyl-1-(4-fluorphenyl)-2-propin-ol-(1) (2d)

Aus 42.2 g (0.21 mol) 4-Fluorbenzophenon (1d) und Kalium-acetylid in N-Methylpyrrolidon bei 0° C werden nach Filtration über Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:1 47 g Propinol 2d als Öl erhalten, das mit 4-Fluorbenzophenon und dem Tetra-arylbutindiol 4d verunreinigt ist. Das Rohprodukt ließ sich durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Benzol/Essigester 8:1) nicht reinigen und kristallisierte aus Toluol, Petrol-ether, Petrolether/Chloroform, Petrolether/Toluol, Benzol/Essigester nicht aus. Es ließ sich jedoch destillativ reinigen. Man erhält 33.1 g (70 % d.Th.) farbloses Öl des Propinols 2d, Kp. 114-116° C (8 Torr).

DC: $R_f = 0.73$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (Abb.8, S. 48) (KBr): 3420 (m, OH); 3290 (s, $-C\equiv C-H$); 3060-3020 (w, aromat. C-H Valenz); 2110 (w, $-C\equiv C-$); 1605, 1505, 1490 (s, aromat. C-C Deformation) cm^{-1} . - Massenspektrum (150° C): $m/e = 226$ (44 %, M^+); 225 (41 %, M^+-H); 209 (12 %, M^+-OH); 207 (17 %, M^+-F); 149 (43 %, $M^+-C_6H_5$); 131 (24 %, $M^+-C_6H_4F$); 95 (21 %, $C_6H_4F^+$); 77 (31 %, $C_6H_5^+$).

$C_{15}H_{11}FO$ (226.25)

Ber. C 79.63 H 4.90

Gef. C 79.15 H 5.00

7.3. Diarylpropinolbromide (3a,b)

Allgemeine Vorschrift⁹⁷⁾

0.06 mol Brom werden unter Rühren und Eiskühlung in eine wässrige Lösung von 0.18 mol Natriumhydroxid getropft. Die Lösung enthält 0.06 mol Natriumhypobromid und 0.06 mol Natriumhydroxid, was für die Bromierung von 0.04 mol Diarylpropinol einen 50%igen Überschuß an Hypobromid und 1.5 mol Natriumhydroxid pro mol Diarylpropinol bedeutet. Mit den in der Literatur⁹⁷⁾ angegebenen äquimolaren Mengen Hypobromid und 0.5 mol Natriumhydroxid pro mol Diarylpropinol verläuft die Reaktion nicht in brauchbarer Ausbeute. Die Hypobromidlösung wird langsam während 1.5 Stdn. unter Eiskühlung und starkem Rühren in eine Lösung von 0.04 mol Diarylpropinol in 50 ml Pyridin getropft (mit Ether als Lösungsmittel, wie in der Literatur⁹⁷⁾ angegeben, läuft die Reaktion nicht ab). Man rührt noch 1 Std. bei 30° C und arbeitet auf. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:1 chromatographiert.

1-Phenyl-1-(4-nitrophenyl)-3-brom-2-propin-ol-(1) (3a)⁹⁷⁾

Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 10.9 g (0.04 mol) 2b 10.6 g (74 % d.Th.) weiße Kristalle (aus Benzol/Petrol-ether umkristallisiert) 3a vom Schmp. 118-119° C (Lit.⁹⁷⁾: Schmp. 107° C). DC: $R_f = 0.47$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (KBr) : keine $-C\equiv C-H$ Bande; 2220 cm^{-1} (w, $-C\equiv C-$, von 2125 cm^{-1} des nichtbromierten Propinols 2b nach größeren Wellenzahlen verschoben, da die Dreifachbindung durch den Bromsubstituenten geschwächt wird); ansonsten gleiches IR-Spektrum wie von 2b. - Massenspektrum (100° C): $m/e = 331$ (0.3 %, M^+); 314 (18 %, M^+-OH); 285 (14 %, M^+-NO_2); 252 (100 %, M^+-Br); 206 (63 %, $M^+-Br-NO_2$); 150 (35 %, $C_6H_4NO_2CO^+$); 105 (19 %, $C_6H_4CO^+$); 77 (29 %, $C_6H_5^+$). - UV-Spektrum (Ethanol):

$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 199 (4.50); 277 (4.04).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$	(332.14)	Ber.	C 54.24	H 3.03	Br 24.06
			N 4.22		
		Gef.	C 54.36	H 3.01	Br 24.45
			N 4.12		

1-Phenyl-1-(4-fluorphenyl)-3-brom-2-propin-ol-(1) (3b)

Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 30 g (0.13 mol) Propinol 2d 29.9 g (74 % d.Th.) bromiertes Propinol 3b als Öl, das nach Trocknen im Ölpumpenvakuum nach 1 Tag erstarrte; Schmp. 54°C .

DC: $R_f = 0.8$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (Abb.8, S.48) (KBr): keine $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ Bande; 2200 cm^{-1} (w, $-\text{C}\equiv\text{C}$, von 2110 cm^{-1} des nichtbromierten Propinols 2d nach größeren Wellenzahlen verschoben, da die Dreifachbindung durch den Bromsubstituenten geschwächt wird); ansonsten gleiches IR-Spektrum wie von 2d. - Massenspektrum: $m/e = 304$ (ca. 2 %, M^+); 287 (ca. 1 %, M^+-OH); 225 (100 %, M^+-Br); 208 (ca. 20 %, $\text{M}^+-\text{Br}-\text{OH}$); 123 (ca. 70 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCO}^+$); 95 (ca. 50 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$); 77 (ca. 50 %, C_6H_5^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{FOBr}$	(305.15)	Ber.	C 59.04	H 3.30	Br 26.22
		Gef.	C 61.26	H 4.02	

7.4. Tetraarylbutindiole (4a-c)

Allgemeine Vorschriften

(a) Umsetzung von Benzophenonen mit metallierten Diarylpropinolen⁷⁹⁾

0.01 mol Diarylpropinol in 50 ml absol. Tetrahydrofuran (über Natriumdraht getrocknet, dreimal mit Lithiumaluminiumhydrid destilliert, zum Schluß direkt in das Reaktionsgefäß destilliert) werden unter Rühren und Argonatmosphäre mit genau 0.02 mol Phenyllithium¹³⁵⁾ (aus Lithium und Brombenzol, Gehaltsbestimmung durch "doppelte Titration" nach GILMAN¹³⁶⁾) in Ether versetzt. Nach 10 Min. Rühren werden 0.09 mol Benzophenon in 50 ml absol. Tetrahydrofuran (s.o.) in 1 Std. zugetropft. Nach 40 Min. Kochen unter Rückfluß wird mit verd. Salzsäure zersetzt und in Benzol aufgearbeitet.

(b) Umsetzung von Benzophenonen mit Acetylendimagnesiumbromid

In eine Ethylmagnesiumbromidlösung aus 0.107 mol Magnesium und 0.1 mol Ethylbromid in 50 ml absol. Ether wird 70 Min. trockenes Acetylen eingeleitet. In die entstandene Acetylendimagnesiumbromidlösung werden 0.1 mol Benzophenon in 100 ml absol. Ether während 75 Min. eingetropft. Nach Wechsel des Lösungsmittels (Tetrahydrofuran statt Ether) wird 2 Tage unter Rückfluß gekocht, mit Eis hydrolysiert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Methylenchlorid aufgearbeitet und mit Benzol/Essigester 8:1 über Aluminiumoxid (neutral, 5 % desakt.) filtriert.

1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butindiol (4a)²²⁾

(a) Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 2.62 g (0.011 mol) Propinol 2a und 2.12 g (0.01 mol) 4-Methoxybenzophenon (1a) werden 0.9 g (20 % d.Th.) weiße Kristalle (aus Toluol) Butindiol 4a erhalten vom Schmp. 177-180° C (Lit.⁶⁵⁾ : 175-183° C). DC: $R_f = 0.13$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (KBr): 3500-3400 (s, OH); 3060 (w, aromat. C-H Valenz); 2960, 2840 (w, C-H Valenz der Methoxygruppe); 1620, 1580, 1510 (s, aromat. C-C Deformation); 1250 (s, C-OCH₃ Valenz); 1030 (s, O-CH₃ Valenz)cm⁻¹. - Massenspektrum (180° C): m/e = 450 (2 %, M⁺); 433 (1.5 %, M⁺-OH); 432 (5 %, M⁺-H₂O); 416 (1 %, M⁺-2 OH); 404 (2 %, M⁺-OCH₃-OH); 345 (20 %, M⁺-C₆H₅CO); 328 (17 %, M⁺-C₆H₅CO -OH); 327 (63 %, M⁺-C₆H₅CO -H₂O); 212 (15 %, C₆H₅COC₆H₄OCH₃⁺); 135 (100 %, C₆H₄OCH₃CO⁺); 107 (9 %, C₆H₄OCH₃⁺); 105 (98 %, C₆H₅CO⁺); 77 (56 %, C₆H₅⁺). - ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, [D₆] Aceton): δ/ppm = 3.75 (6H, s, OCH₃); 5.58 (2H, s, D₂O-Austausch, OH); 6.78-7.4 (8H, m, p-disubstituierter Aromat); 7.4-7.8 (10H, m, Phenyl).

C ₃₀ H ₂₆ O ₄ (450.5)	Ber. C 79.98 H 5.82
	Gef. C 79.99 H 6.11

(b) Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Aus 21.2 g (0.1 mol) 4-Methoxybenzophenon (1a) werden 3 g (13 % d.Th.) weiße Kristalle (aus Benzol/Petrolether 1:1) Butindiol 4a erhalten vom Schmp. 178-181° C (Lit.²²⁾ : 175-183° C).

Spektroskopische Daten siehe unter (a).

C ₃₀ H ₂₆ O ₄ (450.5)	Ber. C 79.98 H 5.82
	Gef. C 79.57 H 6.00

1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-nitrophenyl)-bütindiol (4b)^{17,97)}

(a) Bei der Synthese von 1-Phenyl-1-(4-nitrophenyl)-2-propin-ol-(1) (2b) aus 4-Nitrobenzophenon (1b) mit Kaliumacetylid in Dimethylformamid fällt das Butindiol 4b als Nebenprodukt an. Es werden 1.45 g (12 % d.Th.) weiße Kristalle (aus Petrolether/Tetrachlorkohlenstoff 1:1) erhalten, die einen Schmelzbereich von 145-190° C aufweisen (Lit.¹⁷⁾ : Schmelzbereiche 108-130° C und 184-202° C; Lit.⁹⁷⁾ : Schmp. 110° C). Das Butindiol 4b fällt offensichtlich als Diastereomergemisch (meso- und racem-Form) an. IR-Spektrum (KBr): 3400 (s, OH); 3110-3080 (w, aromat. C-H Valenz); 1610, 1590, 1515 (s, aromat. C-C Deformation), 1350 (s, NO₂)cm⁻¹. - Massenspektrum (160° C): m/e = Molpeak fehlt; 463 (2 %, M⁺-OH); 446 (1 %, M⁺-2 OH); 434 (3 %, M⁺-NO₂); 417 (1 %, M⁺-OH -NO₂); 330 (104, M⁺-C₆H₄NO₂CO); 151 (11 %, C₆H₄NO₂COH⁺); 150 (47 %, C₆H₄NO₂CO⁺); 105 (100 %, C₆H₅CO⁺); 77 (38 %, C₆H₅⁺). - UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max}/nm (lg ε) = 275 (4.3). - ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 3.18 (2H, s, breit, D₂O-Austausch, OH); 7.4-7.6 (m, Phenyl); 7.6-8.2 (8H, m, Aromat). - ([D₆] Aceton, 100 MHz): δ/ppm = 6.25 (2H, s, D₂O-Austausch, OH); 7.2-7.8 (10H, m, Phenyl); 7.8-8.24 (8H, m, Aromat).

C₂₈H₂₀N₂O₆ (480.5)

Ber. C 69.99 H 4.20 N 5.83

Gef. C 69.96 H 4.23 N 6.22

(b) Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Aus 22.7 g (0.1 mol) 4-Nitrobenzophenon (1b) werden 4.24 g (19 % d.Th.) Butindiol 4a erhalten, Schmelzbereich 140-175° C.

1.4-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-
butindiol (4c)⁹⁷⁾

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Das aus 1.23 g (5.16 mmol) 2a und 1.05 g (4.54 mmol) 1b erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Benzol/Essig-
ester 8:1 bis 1:1 chromatographiert. Es werden 1.8 g
(84 % d.Th.) Butindiol 4c erhalten vom Schmp. 75-80° C
(Lit.⁹⁷⁾ : Schmp. 144° C). Aus Tetrachlorkohlenstoff
werden DC-einheitliche und DC-identische Fraktionen kristal-
lisiert: Fraktion 1 mit Schmp. 81° C, Fraktion 2 mit
Schmp. 135-140° C. Offensichtlich handelt es sich um unter-
schiedliche Diastereomere (meso- und racem-Form).

DC: $R_f = 0.14$ (Benzol/Essigester 8:1). - UV-Spektrum
(Benzol): $\lambda_{\max}/nm$ (lg ϵ) = 280.5 (4.06). - IR-Spektrum
(KBr): 3500-3400 (w, OH); 3060 (w, arom. C-H Valenz);
2920, 2850 (s, C-H Valenz der Methoxygruppe); 2045 (w,
-C≡C- Valenz, schwach sichtbar, da das Molekül asymmetrisch
ist); 1605, 1580, 1520 (s, arom. C-C Deformation);
1345 (s, NO₂); 1250 (s, C-OCH₃ Valenz); 1035 (s, O-CH₃ Va-
lenz) cm⁻¹. - Massenspektrum (160° C): m/e = 465 (1 %, M⁺);
431 (1 %, M⁺-2 OH); 419 (3 %, M⁺-NO₂); 360 (1.5 %, M⁺-C₆H₅CO);
343 (8 %, M⁺-C₆H₄OCH₃ -CH₃); 212 (15 %, C₆H₄OCH₃C₆H₅CO⁺);
178 (3 %, M⁺-2 C₆H₅CO -C₆H₅); 150 (9 %, C₆H₄NO₂CO⁺);
135 (67 %, C₆H₄OCH₃CO⁺); 107 (6 %, C₆H₄OCH₃⁺); 105 (100 %, C₆H₅CO⁺); 77 (98 %, C₆H₅⁺). - ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz,
[D₆] Aceton): δ/ppm = 3.76 (3 H, s, OCH₃); 5.82 (1H, s,
D₂O-Austausch, OH am methoxyphenyl substituierten C);
6.3 (1H, s, D₂O-Austausch, OH am nitrophenyl substituierten C);
6.8-7.5 (m, p-methoxyphenyl); 7.2-7.7 (m, Phenyl); 7.8-8.2
(m, p-nitrophenyl).

C₂₉H₂₃NO₅ (465.5)

Ber. C 74.83 H 4.98 N 3.01

Gef. C 73.57 H 4.61 N 2.67

7.5. Tetraarylhexadiindiole (5a-e)

Allgemeine Vorschriften

(a) Umsetzung von Benzophenonen mit Diacetylendimagnesiumbromid

In eine siedende Lösung von 57 g (0.47 mol) frisch dest. 1.4-Dichlorbutin und 330 ml Ethanol werden 1 Std. 260 g (2.6 mol) 40%ige Natronlauge getropft. Das entstehende Gas wird getrocknet und in 240 ml absol. Tetrahydrofuran bei -50°C bis -60°C kondensiert. Man erhält 13 g (56 % d.Th.) Diacetylen^{77,137-139}). In eine Ethylmagnesiumbromidlösung aus 13.5 g (0.56 mol) Magnesium und 59.4 g (0.55 mol) Ethylbromid in 425 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Rühren und Argonatmosphäre bei -15°C 13 g (0.26 mol) Diacetylen in 240 ml absol. Tetrahydrofuran von -40°C mit Hilfe von Argon gedrückt. Ein leichtes Schäumen zeigt die Umgrignardierung an. Nach der Diacetylenzugabe wird noch 30 Min. bei 40°C gerührt. In die Diacetylendimagnesiumbromidlösung^{3,140}) wird unter Rühren und Argonatmosphäre bei -15°C die doppel-molare Menge (bezogen auf Diacetylen) Benzophenon in 200 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluß wird mit Eis zersetzt und in Ether aufgearbeitet. Das entstehende Öl wird chromatographisch gereinigt.

(b) Umsetzung von Diarylpropinolen (2) mit Diarylpropinolbromiden (3) (Chodkiewicz-Cadiot-Kupplung^{90,91})

5 mmol Diarylpropinolbromid (3) in 100 ml Ethanol werden unter starkem Rühren und Argonatmosphäre (zum Sauerstoffausschluß) langsam während 3 Stdn. zu einer Lösung von 5 mmol Diarylpropinol (2) in 10 ml 50%iger wässriger Ethylaminlösung und einer Spatelspitze Kupfer(I)-chlorid getropft. (Das käufliche Kupfer(I)-chlorid ist mit Kupfer(II)-chlorid verunreinigt, wie die Grünfärbung anzeigt, kann aber für diese Reaktion ungereinigt verwendet werden). Im Verlauf der

Reaktion werden noch mehrmals Spatelspitzen von Kupfer(I)-chlorid zugegeben, um oxidiertes Kupferchlorid zu ersetzen, oder es werden einige Kristalle Hydroxylaminhydrochlorid zur Reduktion des Kupfer(II)-chlorides zugegeben. Nach Zugabe von Kaliumcyanid wird hydrolysiert und aufgearbeitet. Die Reaktion kann nicht beschleunigt werden, da eine möglichst geringe Konzentration des Diarylpropinolbromides in der Reaktionsmischung die Selbstkondensation der Bromide verhindern soll. Ebenso führt eine erhebliche Vergrößerung des Ansatzes zu verschwindenden Ausbeuten.

1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (5a)

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 120 g (0.57 mol) 4-Methoxybenzophenon (1a) und 13 g (0.26 mol) Diacetylen (als Dimagnesiumbromid) werden 148.6 g eines sehr viskosen Öles erhalten. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:1 werden hellbraune Nadeln des Diols 5a erhalten vom Schmp. 63-72° C (Lit.⁹⁷) :

kein Schmp., sondern Öl); Ausbeute ca. 70 % d.Th..

DC: $R_f = 0.12, 0.24$ (Benzol/Essigester 8:1), offensichtlich liegt ein Diastereomerengemisch vor, Mengenverhältnis ca. 1:1. - IR-Spektrum (KBr): 3430 (s, OH); 3050, 3020 (w, aromat. C-H Valenz); 2920, 2830 (s, C-H Valenz der Methoxygruppe); 1605, 1580, 1505 (s, aromat. C-C Deformation); 1250 (s, C-OCH₃ Valenz); 1030 (s, O-CH₃ Valenz) cm⁻¹. -

Massenspektrum (300° C): m/e = 474 (1 %, M⁺); 456 (1.5 %, M⁺ - H₂O); 369 (17 %, M⁺ - C₆H₅CO); 352 (1 %, M⁺ - C₆H₄OCH₃ - CH₃); 339 (1 %, M⁺ - C₆H₄OCH₃CO); 212 (39 %, C₆H₄OCH₃C₆H₅CO⁺); 135 (100 %, C₆H₄OCH₃CO⁺); 107 (7 %, C₆H₄OCH₃⁺); 77 (21 %, C₆H₅⁺). -

¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, [D₆] Aceton): δ /ppm = 3.74, 3.8, 3.9 (6H, 3 Sing., Intens. 1:2:1, OCH₃ der isomeren Diolen); 5.45, 5.7, 5.9 (1H, 3 Sing., Intens. 1:1:2, D₂O-Austausch, OH der isomeren Diolen); 6.4-7.7 (18H, m, Aromat).

C₃₂H₂₆O₄ (474.56) Ber. C 80.99 H 5.52
Gef. C 80.37 H 5.86

1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-nitrophenyl)-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (5b)^{17,97)}

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Aus 3.3 g (7 mmol) Propinolbromid 3a und 2.5 g (10 mmol) Propinol 2b erhält man 3 g (86 % d.Th.) weiße Kristalle Diol 5b (aus 500 ml Xylol) vom Schmp. 214-219° C (Lit.¹⁷⁾ : Schmp. 209-213° C; Lit.⁹⁷⁾ : Schmp. 203° C).

DC: R_f = 0.16 (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (KBr): 3445 (s, OH); 3120 (w, arom. C-H Valenz); 2145 (w, -C≡C- Valenz, IR aktiv, obwohl das Molekül symmetrisch ist); 1610, 1595, 1515 (s, arom. C-C Deformation); 1345 (s, Nitro)cm⁻¹. - Massenspektrum (200° C): m/e = 504 (ca. 1 %, M⁺); 487 (ca. 1 %, M⁺-OH); 486 (ca. 3 %, M⁺-H₂O); 458 (ca. 2 %, M⁺-NO₂); 427 (ca. 1 %, M⁺-C₆H₅); 354 (ca. 20 %, M⁺-C₆H₄NO₂CO); 277 (100 %, M⁺-C₆H₄NO₂CO -C₆H₅); 150 (ca. 50 %, C₆H₄NO₂CO⁺); 105 (ca. 50 %, C₆H₅CO⁺); 77 (ca. 50 %, C₆H₅⁺). - UV-Spektrum (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (lg ϵ) = 267 (4.32); 275 (4.33). - ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, [D₆] Aceton): δ /ppm = 6.42 (2H, s, D₂O-Austausch, OH); 7.2-7.6 (10H, m, Phenyl); 7.8-8.2 (8H, m, Aryl).

C₃₀H₂₀N₂O₆ (504.5) Ber. C 71.42 H 4.00 N 5.55
Gef. C 70.93 H 4.26 N 5.35

1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methylphenyl)-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (5c)

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 75 g (0.38 mol) 4-Methylbenzophenon (1c) und 9.5 g (0.19 mol) Diacetylen (als Bismagnesiumbromid) werden 105 g Öl erhalten. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Petrolether 7:3 wird als vierte Fraktion das Diol 5c als braunes Pulver erhalten, Schmelzpunkt 65° C (Zers.), Ausbeute ca. 25 % d. Th..

DC: R_f = 0.01 (Chloroform/Petrolether 7:3). - IR-Spektrum (KBr): 3440 (s, OH); 3060, 3040 (m, arom. C-H Valenz); 2980, 2930 (m, C-H Valenz der Methylgruppe); 2150 (w, -C≡C- Valenz, IR-sichtbar, obwohl das Molekül symmetrisch ist); 1600, 1510 (s, arom. C-C Deformation) cm^{-1} . -

Massenspektrum (40° C): m/e = 442 (ca. 10 %, M^+); 336 (ca. 15 %, $M^+ - C_6H_5COH$); 322 (ca. 10 %, $M^+ - C_6H_4CH_3COH$); 245 (ca. 10 %, $M^+ - C_6H_4CH_3C_6H_5CO$); 196 (ca. 80 %, $C_6H_4CH_3C_6H_5CO^+$); 119 (100 %, $C_6H_4CH_3CO^+$); 105 (ca. 90 %, $C_6H_4CO^+$); 91 (ca. 90 %, $C_6H_4CH_3^+$); 77 (ca. 60 %, $C_6H_5^+$).

$C_{32}H_{26}O_2$	(442.56)	Ber. C 86.85 H 5.92
		Gef. C 85.69 H 6.20

Als dritte Fraktion wird in ca. 10 % Ausbeute $CH_3C_6H_4C(OH)-(C_6H_5)-C\equiv C-C\equiv CH$, das Produkt der Umsetzung von Diacetylen-monognardverbindung mit 4-Methylbenzophenon erhalten.

DC: R_f = 0.09 (Chloroform/Petrolether 7:3). - Massenspektrum (75° C): m/e = 246 (ca. 20 %, M^+);. - IR-Spektrum (Film): 3520 (w, OH); 3265 (s, C≡C-H Valenz) cm^{-1} .

1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexadiin-
(2.4)-diol-(1.6) (5d)

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Aus 1.15 g (3.5 mmol) Propinolbromid 3a und 0.85 g (3.5 mmol) Propinol 2a wird ein Rohprodukt erhalten, das an Kieselgel mit Benzol/Essigester 8:1 chromatographiert wird. Aus wenig Ethanol/Ether/Petrolether 1:1:1 erhält man 1.1 g (64 % d.Th.) weißes Pulver des Diols 5d vom Schmp. 61-63° C.

DC: $R_f = 0.22$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (KBr):

3500-3400 (w, OH); 3060 (w, arom. C-H Valenz);

2950, 2840 (s, C-H Valenz der Methoxygruppe); 2145

(w, $\text{C}\equiv\text{C}$ - Valenz); 1615, 1580, 1505 (s, arom. C-C

Deformation); 1345 (s, Nitro); 1250 (s, $\text{C}-\text{OCH}_3$ Valenz);

1030 (s, $\text{O}-\text{CH}_3$ Valenz) cm^{-1} . - Massenspektrum (60° C):

$m/e = 489$ (ca. 10 %, M^+); 472 (ca. 10 %, M^+-OH); 471

(15 %, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$); 455 (ca. 5 %, $\text{M}^+-2 \text{ OH}$); 442 (ca. 10 %, M^+-OCH_3

$-\text{OH}$); 441 (ca. 5 %, $\text{M}^+-\text{OCH}_3 -\text{H}_2\text{O}$); 424 (ca. 5 %, M^+-OCH_3

-2 OH); 412 (ca. 5 %, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5$); 384 (ca. 15 %, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$);

212 (ca. 10 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$); 150 (ca. 20 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CO}^+$);

135 (ca. 90 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{CO}^+$); 107 (ca. 50 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^+$);

105 (100 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$); 77 (100 %, C_6H_5^+). -

UV-Spektrum (Chloroform): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 241.5 (4.24);

276 (4.1). - $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, Abb. 7,

S.43): $\delta/\text{ppm} = 3.82$ (3H, s, OCH_3); 5.94 (1H, s, D_2O -Aus-

tausch, OH am methoxyphenyl substituierten C);

6.41 (1H, s, D_2O -Austausch, OH am nitrophenyl substitu-

ierten C); 6.8-7.5 (m, p-methoxyphenyl); 7.2-7.65 (m, Phenyl);

7.8-8.3 (m, p-nitrophenyl).

$\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ (489.5) Ber. C 76.07 H 4.74 N 2.86

Gef. C 75.80 H 5.10 N 2.85

1.6-Diphenyl-1-(4-methylphenyl)-6-(4-fluorphenyl)-
hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (5e)

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Aus 2.1 g (6.9 mmol) Propinolbromid 3b und 2.2 g (9.9 mmol) Propinol 2c werden 1.9 g (62 % d.Th.) weißes Pulver des Diols 5e vom Schmp. 136° C (Zers.) erhalten.

DC: $R_f = 0.64$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (KBr): 3450 (m, OH); 3060, 3040 (w, arom. C-H Valenz); 2980, 2920 (w, C-H Valenz der Methylgruppe); 2150 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$ - Valenz); 1605, 1510 (s, arom. C-C Deformation) cm^{-1} . - Massenspektrum (160° C): $m/e = 446$ (1 %, M^+); 429 (3 %, $\text{M}^+ - \text{OH}$); 428 (14 %, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$); 427 (2 %, $\text{M}^+ - \text{F}$); 341 (19 %, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$); 327 (2 %, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{CO}$); 323 (11 %, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{FCO}$); 200 (8 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{FCO}^+$); 119 (45 %, $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCO}^+$); 105 (100 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$); 77 (46 %, C_6H_5^+).

7.6. Tetraarylbutatriene

Allgemeine Vorschriften

- (a) Reduktion von Tetraarylbutindiol (4) mit Phosphortribromid^{16,17,78-81)}

2 mmol Tetraarylbutindiol (4) in absol. Pyridin werden unter Rühren, Wasserkühlung und Schutzgasatmosphäre tropfenweise mit 5 mmol destilliertem Phosphortribromid in absol. Pyridin versetzt. Nach 10 Min. wird mit Wasser zersetzt, das ausfallende Butatrien mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und getrocknet.

- (b) Reduktion von Tetraarylbutindiol (4) mit Kaliumjodid/Ethanol/konz. Schwefelsäure^{22,96a)}

Eine Suspension aus 0.5 mmol Tetraarylbutindiol (4), 200 mg Kaliumjodid und 5 ml Ethanol wird in der Hitze mit 0.5 mol konz. Schwefelsäure in 1 ml Ethanol versetzt. Nach 2 Stdn. Erhitzen wird mit 50 ml Wasser zersetzt und der erhaltene Niederschlag des Butatriens gewaschen und umkristallisiert.

1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-methoxyphenyl)-butatrien (6a)²²⁾

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 950 mg (2.1 mmol) Butindiol 4a in 40 ml absol. Pyridin und 0.45 ml (4.75 mmol) dest. Phosphortribromid in 15 ml absol. Pyridin werden 110 mg (26 % d.Th.) gelbes Butatrien 6a erhalten, Schmp. 217⁰ C, aus wenig Benzol/Ethanol 1:3

umkristallisiert: Schmp. 218°C (Lit.²²⁾ : Schmp. $214\text{--}216^{\circ}\text{C}$).
DC: $R_f = 0.7$, gelbe Fluoreszenz bei 350 nm (Benzol/Petrolether/Essigester 8:8:1). - IR-Spektrum (KBr, s. Abb. 13, S. 82): 3050 (m, aromat. C-H Valenz); 2950 , 2838 (m, C-H Valenz der Methoxygruppe); 2038 (w, Valenzschw. der Kumulenkohlenstoffkette); 1598 , 1575 , 1502 (s, aromat. C-C Deformation); 1245 (s, C-OCH₃ Valenz); 1030 (s, O-CH₃ Valenz) cm^{-1} . - Massenspektrum (180°C): $m/e = 416$ (100 %, M^+); 401 (29 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 385 (1 %, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$); 339 (3 %, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$); 208 (21 %, M^{++}); 91 (8 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$); 77 (6 %, C_6H_5^+). - UV/VIS-Spektrum (Benzol, Abb. 16, S.88): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 285 , 439 ($4.46, 4.61$). - ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz , CDCl_3 , Abb. 18, S.90): $\delta/\text{ppm} = 3.87$ (6H, 2 Signale, Differenz 1.8 Hz , cis,trans-isomere OCH₃); $6.8\text{--}7.7$ (18H, m, Aromat); keine Koaleszenz der Methoxysignale bis 400 K . - ¹³C-NMR-Spektrum (67.88 MHz , absol. CDCl_3 , Abb. 40, S.137); ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (67.88 MHz , absol. CDCl_3 , s. Abb. 38, 39, S. 134-135) $\delta/\text{ppm} = 55.4$ (OCH₃); 121.1 ($>\text{C}=\text{}$); 150.1 ($=\text{C}=\text{}$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (416.58)

Ber. C 86.50 H 5.80

Gef. C 85.10 H 6.12

(b) Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Das aus 220 mg (0.5 mmol) Butindiol 4a gewonnene Rohprodukt wird mit 50 ml Benzol/Petrolether/Essigester 10:10:1 gewaschen. Man erhält 100 mg ($48\text{ \% d.Th.}$) gelbes Butatrien 6a, Schmp. 216°C , aus Benzol/Ethanol umkristallisiert: Schmp. 218°C (Lit.²²) : Schmp. $214\text{--}216^{\circ}\text{C}$). Spektroskopische Daten s. unter (a).

Bis-(para-methoxy)-triphenyl-benzofulven

Das Filtrat des Rohproduktes von Butatrien 6a nach der all-

gemeinen Vorschrift (b) wird an Kieselgel mit Benzol/Petrolether/Essigester 10:10:1 chromatographiert. Die mittleren Fraktionen werden eingedampft und der Rückstand aus Benzol/Ethanol oder Aceton/Hexan umkristallisiert. Man erhält 40 mg (20 % d.Th.) intensiv rotes Benzofulven, Schmp. 172-175° C.

DC: $R_f = 0.6$ (Benzol/Petrolether/Essigester 10:10:1). - IR-Spektrum (KBr): 3050 (m, arom. C-H Valenz); 2950, 2930, 2838 (m, C-H Valenz der Methoxygruppe); 1600, 1580, 1506 (s, Aromat. C-C Deformation); 1355 (s, Fünfring C-C Deformation¹¹⁹); 1242 (s, C-OCH₃ Valenz); 1030 (O-CH₃ Valenz); 790-740 (im Vergleich zum Butatrien 6a 4 neue Banden) cm⁻¹. - Massenspektrum (80° C): m/e = 416 (46.5 %, M⁺); 401 (6.5 %, M⁺-CH₃); 385 (6 %, M⁺-OCH₃); 339 (7 %, M⁺-C₆H₅); 77 (21 %, C₆H₅⁺). - UV/VIS-Spektrum (Benzol): $\lambda_{\max}/\text{nm} (\lg \epsilon) = 276, 359 (4.35, 4.23)$. - ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, CDCl₃, Abb. 10, S.71): $\delta/\text{ppm} = 3.44, 3.5, 3.6, 3.86, 3.9$ (jeweils Singulett, OCH₃); 6.19, 6.48 (jeweils 2 Signale, Differenz 2 Hz); 6.63 (s); 6.7-7.7 (m, Aromat).

C ₃₀ H ₂₄ O ₂ (416.58)	Ber. C 86.50 H 5.80
	Gef. C 81.44 H 5.89 Rückstand 3.6
	C 84.5

1.4-Diphenyl-1.4-bis-(4-nitrophenyl)-butatrien (6b)^{17,97)}

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 100 mg (0.21 mmol) Butindiol 4b in 2 ml absol. Pyridin und 0.5 ml (0.53 mmol) Phosphortribromid in 0.2 ml absol. Pyridin werden 45 mg (48 % d.Th.) rotes Butatrien 6b erhalten. Schmelzverhalten (Kofler): ab 247° C wachsen kleine Nadeln,

die bei 272-275° C schmelzen (Lit.: Zersetzung bei 249-250° C¹⁷⁾; Schmp. 293° C⁹⁷⁾). DC: $R_f = 0.63$, gelbe Fluoreszenz bei 254 nm (Benzol/Petrolether 8:1). - IR-Spektrum (KBr, Abb. 13, S. 82): 3050 (w, aromat. C-H Valenz); 2038 (w, Valenzschw. der Kumulenkohlenstoffkette); 1588, 1515 (s, aromat. C-C Deformation); 1345 (s, Nitro) cm^{-1} . - Massenspektrum (120° C): $m/e = 446$ (100 %, M^+); 416 (5.3 %, $M^+ - \text{NO}$); 354 (3 %, $M^+ - 2\text{NO}_2$); 77 (7.8 %, C_6H_5^+). - UV/VIS-Spektrum (CHCl_3 , Abb. 17, S. 88): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 269, 299, 462 (4.22, 4.11, 4.34).

1.4-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-(4-nitrophenyl)-butatrien (6c)⁷⁹⁾

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Das aus 940 mg (2.02 mmol) Butindiol 4c in 6 ml absol. Pyridin und 0.5 ml (5.2 mmol) dest. Phosphortribromid gewonnene Rohprodukt wird mit 2 N Salzsäure und heißem Methanol gewaschen. Man erhält 230 mg (26 % d.Th.) karminrotes Butatrien 6c, Schmp. 238° C, aus Benzol/Ethanol 3:1 umkristallisiert: Schmp. 252-253° C (Lit.⁷⁹⁾ : Schmp. 251° C).

DC: $R_f = 0.78$, gelbe Fluoreszenz bei 350 nm (Benzol/Petrolether/Essigester 10:10:1). - IR-Spektrum (KBr, Abb. 13, S. 82): 3050 (w, aromat. C-H Valenz); 2960, 2840 (m, C-H Valenz der Methoxygruppe); 2038 (m, Valenzschw. der Kumulenkohlenstoffkette); 1598, 1580, 1510 (s, aromat. C-C Deformation); 1335 (s, Nitro); 1255 (C-OCH₃ Valenz); 1025 (s, O-CH₃ Valenz) cm^{-1} . - Massenspektrum (190° C): $m/e = 431$ (100 %, M^+); 416 (7 %, $M^+ - \text{CH}_3$); 401 (7 %, $M^+ - \text{NO}$); 385 (10 %, $M^+ - \text{NO}_2$); 370 (10 %, $M^+ - \text{NO}_2 - \text{CH}_3$); 354 (7 %, $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ oder $M^+ - \text{NO}_2 - \text{OCH}_3$); 277 (13 %, $M^+ - 2 \text{C}_6\text{H}_5$ oder $M^+ - \text{NO}_2 - \text{OCH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$); 91 (6 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$); 77 (34 %, C_6H_5^+). -

UV/VIS-Spektrum (CHCl_3 , Abb. 16, S. 88): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 273, 295, 469 (4.21, 4.03, 4.31). - $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (270 MHz, CDBr_3 , Abb. 19, S. 91): δ/ppm = 3.88 (2 Signale, Differenz 5.9 Hz, cis,trans-isomere OCH_3); 6.8-7.4 (m, 4-Methoxyphenyl); 7.34-7.4 (m, Phenyl); 7.6-8.3 (m, 4-Nitrophenyl); keine Koaleszenz der Methoxysignale bis 400 K. - $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (67.88 MHz, CDBr_3 , gated decoupled, Abb. 44, S. 144). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR-Spektrum}$ (67.88 MHz, CDBr_3 , Abb. 42-43, S. 140-143): δ/ppm = 54.7 (2 Signale, Differenz 2.6 Hz, OCH_3); 117.0, 125.3 (je 2 Signale, Differenz je 2.6 Hz, $>\text{C}=\text{C}$); 147.5 (2 Signale, Differenz 3.5 Hz, $=\text{C}=\text{C}$); 152.5 (2 Signale, Differenz 2.6 Hz, $=\text{C}=\text{C}$). Die paarweise auftretenden Signale gehören zur cis- und trans-Form des Butatriens 6c.

$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	(431.34)	Ber.	C 80.75	H 4.87	N 3.25
		Gef.	C 78.96	H 4.86	N 3.16

7.7. Tetraarylhexapentaene

Allgemeine Vorschriften

- (a) Reduktion von Tetraarylhexadiindiol (5) mit Phosphortribromid^{17,80)}

6 mmol Tetraarylhexadiindiol (5) in 150 ml absol. Pyridin werden unter Lichtabschluß, Rühren, Wasserkühlung und Schutzgasatmosphäre tropfenweise während ca. 1 Std. mit 16 mmol destilliertem Phosphortribromid in 50 ml absol. Pyridin versetzt. Nach ca. 1 Std. Stehenlassen wird mehrmals wenig (ca. 0.5 ml) Wasser zugegeben und jeweils vom abgeschiedenen Öl abdekantiert. Wenn sich bei der tropfenweisen Wasserzugabe kein Öl mehr abscheidet, wird 300 ml Wasser zugegeben, der ausfallende Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser und wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Das Kumulen wird chromatographisch gereinigt.

- (b) Reduktion von Tetraarylhexadiindiol (5) mit Zinn(II)chloriddihydrat¹⁰³⁾

1 mmol Tetraarylhexadiindiol (5) wird mit 10 g Zinn(II)chloriddihydrat 30 Min. im Mörser verrieben. Das Gemisch wird in Benzol (oder Toluol) aufgenommen und chromatographiert.

1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaen (7a)⁹⁷⁾

- (a) Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 2.7 g (5.7 mmol) Tetraarylhexadiindiol 5a werden 350 mg (14 % d.Th.) rotes Hexapentaen 7a erhalten, Schmelzbereich 160-165° C (Lit.⁹⁷⁾ : Schmp. 165° C). DC: $R_f = 0.94$, gelbe

Fluoreszenz bei 350 nm (Benzol/Essigester 8:1). -

Vor Aufnahme der Spektren wird das Produkt an Aluminiumoxid (bas., 13 % desakt.) mit absol. Chloroform bei 0°C unter Lichtausschluß chromatographiert, wobei sich der größte Teil des Kumulens zersetzt. Das erhaltene Hexapentaen 7a hat den Schmp. $164-165^{\circ}\text{C}$. IR-Spektrum (KBr, s. Abb. 14, S.83): 3060 (m, arom. C-H Valenz); 2940, 2840 (m, C-H Valenz der Methoxygruppe); 2000 (w, Valenzschw. der Kumulen-kohlenstoffkette); 1605, 1510 (s, arom. C-C Deformation); 1250 (s, C-OCH₃ Valenz); 1035 (s, O-CH₃ Valenz) cm^{-1} . - Massenspektrum (150°C): m/e = 440 (100 %, M^{+}); 363 (7 %, $\text{M}^{+}-\text{C}_6\text{H}_5$); 77 (12 %, C_6H_5^{+}). - UV/VIS-Spektrum (Chloroform, Abb.16, S.88): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) = 255, 273, 282, 371, 427, 506 (4.47, 4.32, 4.29, 3.96, 3.90, 4.49). - $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (270 MHz, absol. CDCl_3 , s. Abb. 21, S.93): Temperatur 243 K - 323 K, δ/ppm = 3.83 (2 Signale, Differenz 1.4 Hz bei 263 K, Koaleszenz bei 306 K, Signalverschärfung bis 323 K, cis,trans-isomere OCH_3); 6.9-7.6 (m, Aromat); eine computerunterstützte Linienformanalyse der OCH_3 -Signale bei 9 Temperaturen wurde durchgeführt.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$	(440.5)	Ber. C 87.25	H 5.49
		Gef. C 78.77	H 5.29 Rückstand 8.2
		C 85.8	

(b) Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Aus 500 mg (1.05 mmol) Tetraarylhexadiindiol 5a werden 11.5 mg (2.5 % d.Th.) Hexapentaen 7a vom Schmp. $164-165^{\circ}\text{C}$ erhalten.

1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-nitrophenyl)-hexapentaen (7b)^{17,97)}

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 1 g (2 mmol) Hexadiindiol 5b in 30 ml absol. Pyridin und 0.5 ml (5.3 mmol) dest. Phosphortribromid werden nach Umfällen aus Pyridin mit Wasser 50 mg (5.3 % d.Th.) nicht einheitliches dunkel-violettes Hexapentaen 7b erhalten, Schmelzbereich 250-255° C (Lit.⁹⁷⁾ : 300° C).

DC: R_f = 0.91, 0.56 (Benzol/Essigester 8:1); 0.61, 0.33 (Toluol). - UV/VIS-Spektrum (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ = 265, 320, 342, 440, 522 (Lit. $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ = 344, 440, 522 (Benzol)¹⁷⁾; 385, 430, 537 (CHCl_3)⁹⁷⁾). -

Bei der Chromatographie an Kieselgel mit Toluol bei 0° C unter Lichtabschluß zersetzte sich die Substanz fast völlig, es wird weniger als 0.5 mg Pentaen 7b erhalten, R_f = 0.61 (Toluol).

1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methylphenyl)-hexapentaen (7c)

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 3.6 g (8.1 mmol) Tetraarylhexadiindiol 5c werden 400 mg Hexapentaen 7c erhalten, Schmp. 240° C, das mit polymeren Nebenprodukten verunreinigt ist. Nach Chromatographie an Kieselgel mit absol. Chloroform bei 0° C unter Lichtabschluß erhält man 180 mg (5.5 % d.Th.) reines rotes Hexapentaen 7c, Schmp. 130-135° C. DC: R_f = 0.65 (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum (KBr, s. Abb. 14, S.83): 3045, 3020 (s, aromat. C-H Valenz); 2920, 2850 (s, aliph. C-H Valenz); 1995 (m, Valenzschw. der Kumulenkohlenstoffkette); 1600, 1500 (s, aromat. C-C Deformation) cm^{-1} . - Massenspektrum (150° C): m/e = 408 (100 %, M^+); 393 (ca. 10 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 378 (ca. 10 %, $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$); 317 (ca. 10 %, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$); 91 (ca. 15 %,

$C_6H_4CH_3^+$). - UV/VIS-Spektrum (Chloroform, Abb. 17, S. 88): λ_{max}/nm ($lg \epsilon$) = 253, 272, 291, 369, 432, 493 (4.6, 4.43, 4.44, 4.02, 4.20, 4.81). - 1H -NMR-Spektrum (270 MHz, absol. $CDCl_3$, s. Abb. 22, S. 94): δ/ppm = 2.44 (6H, s, CH_3); 7.15-7.65 (18H, m, Aromat). Bei Temperaturerniedrigung bis 225 K vergrößert sich die Halbwertsbreite des CH_3 -Signals von 2.4 Hz auf 3.6 Hz. - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (67.88 MHz, absol. $CDCl_3$, Abb. 45, 46, S. 146, 147): δ/ppm = 21.3 (CH_3); 124.2 ($\text{C}=\text{C}$); 126.6, 148.5 ($=\text{C}=\text{C}$).

$C_{32}H_{24}$	(408.54)	Ber. C 94.08	H 5.92
		Gef. C 92.65	H 6.32

1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaen (7d)

(a) Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

Aus 3 g (6.1 mmol) Tetraarylhexadiindiol 5d werden 670 mg (25 % d.Th.) Hexapentaen 7d erhalten, Schmp. $250^\circ C$.
DC: R_f = 0.55 (Benzol/Essigester 8:1). - Vor Aufnahme der Spektren wird das Produkt an Kieselgel mit absol. Chloroform bei $0^\circ C$ unter Lichtabschluß chromatographiert, wobei sich der größte Teil des Kumulens zersetzt. Man erhält 10 mg reines rotvioletttes Hexapentaen 7d, Schmp. $210-212^\circ C$.
IR-Spektrum (KBr, s. Abb. 15, S. 84): 3060 (w, arom. C-H Valenz); 2930, 2840 (w, C-H Valenz der Methoxygruppe); 1985 (m, Valenzschw. der Kumulenkohlenstoffkette); 1600, 1510, (s, arom. C-C Deformation); 1340 (s, Nitro); 1255 (s, C-OCH₃ Valenz); 1035 (s, O-CH₃ Valenz) cm^{-1} . -
Massenspektrum ($250^\circ C$): m/e = 455 (ca. 20 %, M^+); 440 (ca. 25 %, M^+-CH_3); 425 (ca. 10 %, M^+-NO); 379 (ca. 5 %, $M^+-C_6H_5$);

77 (ca. 60 %, $C_6H_5^+$). - UV/VIS-Spektrum (Chloroform, s. Abb. 16, S. 88): $\lambda_{\max}/nm$ ($\lg \epsilon$): 247, 283, 353, 441, 523 (4.50, 4.35, 4.08, 4.0, 4.59). - 1H -NMR-Spektrum (270 MHz, Abb. 23, S. 95) in $CDCl_3$ (Temperatur 265 K - 318 K): δ/ppm = 3.8 (3H, 2 Signale, Differenz 2.25 Hz, Koaleszenz bei 313 K, Signalverschärfung bis 318 K, *cis*, *trans*-isomere OCH_3); 6.8-8.4 (18H, m, Aromat); in $CDBr_3$ (Temperatur 285 K - 343 K): δ/ppm = 3.8 (2 Signale, Differenz 2.1 Hz, Koaleszenz bei 318 K, Signalverschärfung bis 343 K, *cis*, *trans*-isomere OCH_3) 6.4-8.4 (m, Aromat), eine computerunterstützte Linienformanalyse der OCH_3 -Signale bei 12 Temperaturen wurde durchgeführt; in $[D_8]$ Toluol (Temperatur 292 K - 343 K): δ/ppm = 3.5 (2 Signale, Differenz 4.4 Hz, Koaleszenz bei 323 K, Signalverschärfung bis 343 K, *cis*, *trans*-isomere OCH_3); 6.8-8.0 (m, Aromat).

$C_{31}H_{21}NO_3$	(455.2)	Ber.	C 81.79	H 4.65	N 3.07	
		Gef.	C 77.40	H 4.65	N 2.65	Rückstand 6.3
			C 79.4			

(b) Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (b)

Aus 2.53 g (5.17 mmol) Tetraarylhexadiindiol 5d werden ca. 1 mg Hexapentaen 7d erhalten.

1.6-Diphenyl-1-(4-methylphenyl)-6-(4-fluorphenyl)-hexapentaen (7e)

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (a)

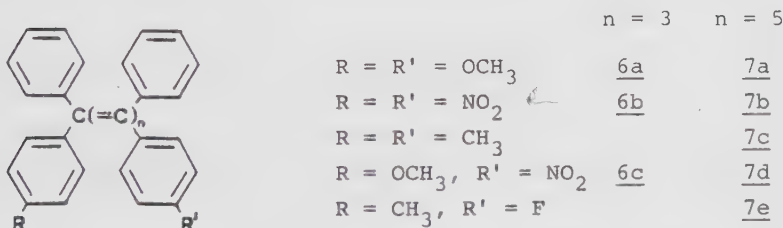
Aus 1.7 g (3.8 mmol) Tetraarylhexadiindiol 5e werden 271 mg (17 % d.Th.) hellrotes Hexapentaen 7e erhalten, Schmp. $224^\circ C$.

DC: $R_f = 0.57$ (Benzol/Essigester 8:1). - IR-Spektrum
(KBr, s. Abb. 15, S. 84): 3060, 3040 (m, aromat. C-H Valenz);
2920 (m, C-H Valenz der Methylgruppe); 2000 (w, Valenzschw.
der Kumulenkohlenstoffkette) cm^{-1} . - Massenspektrum (200° C):
 $m/e = 412$ (ca. 20 %, M^+); 77 (ca. 50 %, C_6H_5^+). -
UV/VIS-Spektrum (Chloroform, Abb. 17, S. 88): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) =
245, 269, 287, 367, 432, 489 (4.49, 4.34, 4.31, 3.92, 4.06,
4.59). - ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, absol. CDCl_3 , Abb. 24, S. 96):
 $\delta/\text{ppm} = 2.41$ (3H, s, CH_3); 7.1-7.6 (18H, m, Aromat). Bei
Temperaturerniedrigung bis 225 K verändert sich das Spektrum
nicht.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit gibt der allgemeine Teil zunächst eine Übersicht über die Grundlagen der DNMR-Spektroskopie, der Linienformanalyse und verschiedener Näherungsverfahren mit ihren Anwendungsbereichen und Fehlern. Im folgenden Kapitel (Kap. 3.2., S. 25) wird gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen den ^{13}C -chemischen Verschiebungen und mesomeren Substituenteneffekten bei Kumulenen in der zu erwartenden Weise besteht, der partielle Dreifachbindungscharakter in der Kumulenkette, der auch aus Röntgenuntersuchungen folgt, sich in den NMR-Daten jedoch nicht widerspiegelt. Außerdem werden die ^{13}C -Signalintensitäten als Interpretationshilfe für die Kumulenspektren diskutiert.

Der spezielle Teil der Arbeit enthält die Synthesen und spektroskopischen Untersuchungen folgender Kumulene:



Von besonderem Interesse sind die Hexapentaene 7d und 7e, die die ersten Vertreter unsymmetrischer "push-pull" Hexapentaene darstellen.

Zur Synthese der Kumulene werden mehrere alternative Wege getestet (Kap. 4.1., S. 33). Die beste Synthesemöglichkeit für Butindiole 4 stellt die Umsetzung lithiiertes Propinole 2 mit Benzophenonen 1 dar und die beste Synthese

von Hexadiindiolen 5 ist die Chodkiewicz-Cadiot Kupplung von Propinolen 2 mit bromierten Propinolen 3. Von den zahlreichen getesteten Reduktionsmöglichkeiten der Butindiole und Hexadiindiole zu den Kumulenen ist die mit Phosphortribromid in Pyridin am geeignetsten.

Die lichtempfindlichen und in Lösung instabilen Kumulene bilden Umlagerungsprodukte, die im Falle des Butatriens 6a als Triphenylbenzofulvene spektroskopisch identifiziert werden (Kap. 5.1.3., S.68).

Die relative Intensität der für Kumulene charakteristischen Infrarotbande um 2000 cm^{-1} wird bestimmt und ihre Abhängigkeit von Dipolmoment und Symmetrie diskutiert (Kap. 5.2.3., S.78). Es ergibt sich, daß die Bandenintensität bei symmetrischen Kumulenen (nur die cis-Form trägt zur Intensität bei) wesentlich geringer als bei unsymmetrischen Kumulenen ist und wenig von der Art des Substituenten und von der Kettenlänge abhängt.

Die gelben bis violetten Kumulene haben im Elektronenspektrum intensive längstwellige Absorptionen von 439 nm bis 523 nm, die Substituenten haben in der Reihe Halogen-, Alkyl-, Methoxy-, Nitrogruppe einen zunehmenden bathochromen Effekt (Kap. 5.3., S.85).

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Kumulene 6d, 6a, 6c und 7c werden protonenentkoppelt und "gated decoupled" mit unterschiedlichem delay aufgenommen. Die Signale werden auf Grund der chemischen Verschiebungen der literaturbekannten Tetraphenylkumulene und substituierten Styrole und des ^{13}C - ^1H Kopplungsmusters zugeordnet. Es ergibt sich, daß schon bei einem delay von nur 20 sec alle C-Atome fast gleiche Signalintensitäten haben. Die erstaunlich geringen Intensitäten der Methoxy- und Methylgruppen deuten auf einen geringen NOE (nuclear Overhauser enhancement) hin,

hervorgerufen durch verringerte Wirksamkeit des dipolaren Relaxationsmechanismus. Die chemischen Verschiebungen relativ zu den Tetraphenylkumulenen zeigen deutlich die mesomeren Substituenteneinflüsse; besonders auffällig ist die Alternanz der Ladungsdichte in den Kettenkohlenstoffatomen beim "push-pull" Butatrien 6c. Eine Signalaufspaltung durch die cis,trans-Isomeren tritt nur bei den Butatrienen 6c und 6d auf.

Die ^1H -NMR-Spektren (270 MHz) aller synthetisierter Kumulene (außer 6b und 7b) werden aufgenommen. Der Aromaten- teil der Spektren wird durch Vergleich mit den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren von Benzophenonen interpretiert (Kap. 5.4.1., S.97).

In den DNMR-Spektren der Butatriene tritt bis 400 K keine Koaleszenz der durch cis,trans-Isomerie aufgespaltenen Methyl- bzw. Methoxysignale auf, die Aktivierungsbarrieren sind also deutlich höher als 92 kJ mol^{-1} . Die Gleichgewichtskonstante, aus einer Linienformsimulation bzw. aus den Integralen berechnet, nimmt von 0.72 (6a), 0.6 (6c) und 0.47 (6d) bis zur Äquilibrierung bei 400 K zu.

Die DNMR-Spektren der Hexapentaene 7a und 7d (in drei Lösungsmitteln) ergeben Koaleszenztemperaturen zwischen 306 K und 323 K und Signalverschärfung (exchange narrowing) bei weiterer Temperaturerhöhung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k der cis,trans-Isomerisierung von 7a und 7d werden nach mehreren Näherungsverfahren (S.113) und mit kompletten Spektrensimulationen (Kap. 5.4.4., S.115) bestimmt. Die aus den Simulationen gewonnenen Werte werden zur Ermittlung der Aktivierungsparameter benutzt: (1) graphisch aus dem Arrhenius- bzw. Eyringplot (Kap. 6.1., S.150) und (2) aus der iterativen Anpassung der k -Werte

an die Eyringexponentialfunktion (Kap. 6.2., S.154). Eine Fehleranalyse ergibt, daß Methode (2) wesentlich genauer als die üblicherweise benutzte Ausgleichsrechnung logarithmierter k-Werte ist und auch für die Aktivierungsentropien brauchbare Werte liefert. Es wird gezeigt, daß für unsere Verbindungen nicht die Temperaturkonstanz und der Fehler der Signaldifferenz, sondern ausschließlich der Fehler in der Bestimmung der natürlichen Halbwertsbreite des Signals die systematischen Fehler der Aktivierungsenthalpie und -entropie bestimmt, die freie Aktivierungsenthalpie dagegen nicht beeinflusst. Aus den mit verschiedenen Halbwertsbreiten durchgeführten Spektrensimulationen wird auch der systematische Fehler der Aktivierungsparameter abgeschätzt.

Die erhaltenen Aktivierungsparameter der cis,trans-Isomerisierung des 1.6-Diphenyl-1.6-bis-(4-methoxyphenyl)-hexapentaens (7a) und des 1.6-Diphenyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-hexapentaens (7d) (in kJ mol^{-1} bzw. $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

$$\begin{array}{lll} \underline{7a}: & \Delta H^\ddagger = 48.9 \pm 4, & \Delta S^\ddagger = -78.7 \pm 12, \quad \Delta G^\ddagger = 73.3 \pm 0.4 \\ \underline{7d}: & \Delta H^\ddagger = 60.7 \pm 4, & \Delta S^\ddagger = -42.3 \pm 12, \quad \Delta G^\ddagger = 74.1 \pm 0.4 \end{array}$$

werden im Zusammenhang mit Literaturdaten diskutiert (Kap. 6.4., S.159). Die $\Delta G^\ddagger$ -Werte liegen im Bereich derer anderer Hexapentaene; die $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte liegen wegen der zusätzlichen Resonanzstabilisierung im Übergangszustand deutlich niedriger. Eine Abhängigkeit der Energiebarriere von der Polarität der Lösungsmittel wird selbst bei dem "push-pull" Hexapentaen 7d nicht gefunden, der Übergangszustand der cis,trans-Isomerisierung ist also unpolar.

9. Literaturverzeichnis

- 1) F. STRAUS, Lieb. Ann. 342, 190 (1905)
- 2) a) K. BRAND, Chem. Ber. 54, 1987 (1921)
b) K. BRAND, F. KERCHER, Chem. Ber. 54, 2007 (1921)
- 3) R. KUHN und K. WALLENFELS, Chem. Ber. 71, 783 (1938)
- 4) P. CADIOT, W. CHODKIEWICZ und J. RAUSS-GODINEAU, Bull. Soc. Chim. France 1961, 2176
- 5) L. LOMBARDO und F. SONDHEIMER, Tetrahedron Letters 1976, 3631; J. Chem. Res. (S) 1978, 454
- 6) A. ZIMNIAK und W. JASIOBEDSKI, Roczniki Chem. 48, 365 (1974); Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chem. 23, 107 (1975); Roczniki Chem. 49, 759 (1975);
W. JASIOBEDSKI und M. HEINE, Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chem. 24, 541 (1976)
- 7) R. VICTOR und I. RINGEL, Org. Magn. Res. 11, 31 (1978)
- 8) E.O. FISCHER, H.J. KALDER, A. FRANK, F.H. KÖHLER und G. HUTTNER, Angew. Chem. 88, 683 (1976)
- 9) H. BERKE, Angew. Chem. 88, 684 (1976)
- 10) a) J. OJIMA, T. KATAKAMI, G. NAKAMINAMI und M. NAKAGAWA, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 292 (1976); b) T. KATAKAMI, K. FUKUI, T. OKAMOTO und M. NAKAGAWA, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 297 (1976); S. TOMITA und M. NAKAGAWA, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 302 (1976); T. NOMOTO, K. FUKUI und M. NAKAGAWA, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 305 (1976)
- 11) M. NAKAGAWA, Angew. Chem. 91, 215 (1979); Y. YOSHIKAWA, M. IYODA und M. NAKAGAWA, Tetrahedron Letters 1981, 1989 ; Y. ASO, M. IYODA und M. NAKAGAWA, Tetrahedron Letters 1981, 1993; K. SAKANO, T. NAKAGAWA, M. IYODA und M. NAKAGAWA, Tetrahedron Letters 1981, 2655; Y. YOSHIKAWA, M. IYODA und M. NAKAGAWA, Tetrahedron Letters 1981, 2659

- 12) J.B. COLLINS, J.D. DILL, E.D. JEMMIS, Y. APELOIG, P.v.R. SCHLEYER, R. SEEGER und J.A. POPLE, J.Am. Chem.Soc. 98, 5419 (1976); Y. APELOIG, P.v.R. SCHLEYER, J.S. BINKLEY und J.A. POPLE, J.Am.Chem.Soc. 98, 4332 (1976); K. KROGH-JESPERSEN, D. CREMER, D. POPPINGER, J.A. POPLE, P.v.R. SCHLEYER und J. CHANDRASEKHAR, J.Am.Chem.Soc. 101, 4843 (1979)
- 13) P. MAITLAND und W.H. MILLS, Nature 135, 994 (1935); E.P. KOHLER, J.T. WALKER und M. TISHLER, J.Am.Chem. Soc. 57, 1743 (1935)
- 14) K. BERTSCH und J.C. JOCHIMS, Tetrahedron Letters 1977, 4379
- 15) K. BERTSCH, A.R. RAHMAN und J.C. JOCHIMS, Chem.Ber. 112, 567 (1979)
- 16) R. KUHN und K.L. SCHOLLER, Chem.Ber. 87, 598 (1954)
- 17) R. KUHN und D. BLUM, Chem.Ber. 92, 1483 (1959)
- 18) R. KUHN und B. SCHULZ, Chem.Ber. 98, 3218 (1965)
- 19) H. FISCHER und H. FISCHER, Tetrahedron Letters 1969, 435
- 20) G.R. NEWKOME, J.D. SAUER und M.L. ERBLAND, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1975, 885
- 21) W. ROTH und H.D. EXNER, Chem.Ber. 109, 1158 (1976)
- 22) W. JASIOBEDSKI und H. ZIMNIAK, Bull.Acad.Pol.Sci., Sér.Sci.Chim. 24, 89 (1976)
- 23) K. BERTSCH, G. KARICH und J.C. JOCHIMS, Chem.Ber. 110, 3304 (1977)
- 24) T. YOSHIDA, R.M. WILLIAMS und E. NEGISHI, J.Am.Chem. Soc. 96, 3688 (1974)
- 25) H. WESTMIJZE, J. MEIER und P. VERMEER, Tetrahedron Letters 1975, 2923

- 26) H. YAMAZAKI, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976, 841
- 27) R. HOFFMANN, Tetrahedron 22, 551 (1966)
- 28) Y.A. KRUGLYAK und G.G. DYADYUSHA, Th.Chim.Acta 12, 18 (1968)
- 29) L. RADOM und J.A. POPLÉ, J.Am.Chem.Soc. 92, 4786 (1970)
- 30) M.J.S. DEWAR und E. HASELBACH, J.Am.Chem.Soc. 92, 590 (1970)
- 31) M.J.S. DEWAR und M.C. KOHN, J.Am.Chem.Soc. 94, 2699 (1972)
- 32) R.C. BINGHAM, M.J.S. DEWAR und D.H. LO, J.Am.Chem. Soc. 97, 1294 (1975)
- 33) J.E. DOUGLAS, B.S. RABINOVITCH und F.S. LOONEY, J.Chem.Phys. 23, 315 (1955)
- 34) R. KUHN, B. SCHULZ und J.C. JOCHIMS, Angew.Chem. 78, 449 (1966)
- 35) W.R. ROTH, G. RUF und P.W. FORD, Chem.Ber. 107, 48 (1974)
- 36) J.C. JOCHIMS und G. KARICH, Tetrahedron Letters 1976, 1395
- 37) M.v. HERRATH und D. REWICKI, Lieb.Ann. 1977, 582
- 38) C. WISSMANN, Diplomarbeit FU Berlin (1976)
- 39) G. BINSCH, Topics Stereochem. 3, 97 (1968)
- 40) G. BINSCH in "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", ed. L.M. JACKMAN und F.A. COTTON, New York 1975, S. 45 ff
- 41) G. BINSCH und H. KESSLER, Angew.Chem. 92, 445 (1980)
- 42) J.B. LAMBERT, R.J. NIENHUIS und J.W. KEEPERS, Angew.Chem. 93, 553 (1981)
- 43) S. FORSÉN und R.A. HOFFMAN, Acta Chem.Scand. 17, 1787 (1963); J.Chem.Phys. 39, 2892 (1963);

- 40, 1189 (1964); R.A. HOFFMAN und S. FORSÉN, J.Chem.Phys. 45, 2049 (1966)
- 44) R.A. HOFFMAN, B. GESTBLOM und S. FORSÉN, J.Chem. Phys. 39, 486 (1963); 40, 3734 (1964)
- 45) R.A. HOFFMAN und S. FORSÉN, Progr.NMR Spectr. 1, 15 (1968)
- 46) J. JEENER, B.H. MEIER, P. BACHMANN und R.R. ERNST, J.Chem.Phys. 71, 4546 (1979)
- 47) Y. HUANG, S. MACURA und R.R. ERNST, J.Am.Chem.Soc. 103, 5327 (1981)
- 48) R. BENN, Angew.Chem. 94, 633 (1982)
- 49) J. HENNING und H.H. LIMBACH, J.Magn.Res. 49, 322 (1982)
- 50) B.E. MANN, Progr.NMR Spectr. 11, 95 (1977)
- 51) P. BAINE, J.T. GERIG und A.D. STOCK, Org.Magn.Res. 17, 41 (1981)
- 52) G. BOCHE, H. WEBER und A. BIEBERBACH, Chem.Ber. 111, 2833 (1978)
- 53) F.A.L. ANET und A.J.R. BOURN, J.Am.Chem.Soc. 89, 760 (1967)
- 54) W.M.M.J. BOVÉE, Mol.Phys. 37, 1975 (1979)
- 55) M. FEIGEL, H. KESSLER, D. LEIBFRITZ und A. WALTER, J.Am.Chem.Soc. 101, 1943 (1979)
- 56) I.O. SUTHERLAND, Ann.Rep.NMR Spectr. 4, 71 (1971)
a) S. 80, Gleichung (15) mit der Nomenklatur von Gleichung VIII.2 aus H. GÜNTHER^{57a)} b) S. 84, Gleichung (24) c) S. 84, Gleichung (25) d) S. 84, Gleichung (23)
- 57) H. GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, Stuttgart 1973,
a) S. 244 b) S. 249

- 58) J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER und H.J. BERNSTEIN,
High-resolution Nuclear Magnetic Resonance,
New York 1959 a) S. 223, Gleichung 10-29
b) S. 223, Fig. 10-1 c) S. 224, Gleichung 10-31
- 59) E.D. BECKER, High Resolution NMR, New York 1980²
- 60) D.S. STEPHENSON und G. BINSCH, Quantum Chem.
Progr.Exch. 10, 365 (1978)
- 61) R. KÜSPERT, J.Magn.Res. 47, 91 (1982)
- 62) A. ALLERHAND, H.S. GUTOWSKY, J. JONAS und
R.A. MEINZER, J.Am.Chem.Soc. 88, 3185 (1966)
a) Gleichung 12 b) Gleichung 13 c) Gleichung 8
d) Gleichung 4 e) Gleichung 3
- 63) M.T. ROGERS und J.C. WOODBREY, J.Phys.Chem. 66,
540 (1962)
- 64) V.S. DIMITROV, Org.Magn.Res. 8, 132 (1976)
- 65) K.J. LAIDLER, Reaktionskinetik I, Mannheim 1970
a) S. 74 ff b) S. 89
- 66) C. PICCINI-LEOPARDI, O. FABRE und J. REISSE,
Org.Magn.Res. 8, 233 (1976)
- 67) H. BAUER, Dissertation FU Berlin (1980)
- 68) R. ZEISBERG und F. BOHLMANN, Chem.Ber. 107, 3800 (1974)
- 69) R. GOMPPER und U. WOLF, Tetrahedron Letters 1978, 4263
- 70) J.P.C.M. VAN DONGEN, M.J.A. DE BIE und R. STEUR,
Tetrahedron Letters 1973, 1371
- 71) Z. BERKOVITCH-YELLIN und L. LEISEROWITZ, J.Am.Chem.
Soc. 97, 5627 (1975); Acta Cryst. B33, 3657 (1977)
- 72) H. IRNGARTINGER und H.-U. JÄGER, Angew.Chem. 88,
615 (1976)
- 73) E. BREITMAIER, K.-H. SPOHN und S. BERGER,
Angew.Chem. 87, 152 (1975)

- 74) H. FISCHER in "The Chemistry of Alkenes" Vol. 1, ed. S. PATAI, London 1964 a) S. 1071 b) S. 1107 c) S. 1119 d) S. 1189 e) S. 1129 f) S. 1140
- 75) M. MURRAY in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, ed. E. MÜLLER, Band 5/2a, Stuttgart 1977⁴, S. 963 ff
- 76) H. HOPF in "The chemistry of ketenes, allenes and related compounds", Part 2, ed. S. PATAI, Chichester 1980, S. 797 ff
- 77) P. CADIOT, Ann.Chim. et Phys., Sér.13, Paris 1, 214 (1956)
- 78) R. KUHN und J. JAHN, Chem.Ber. 86, 759 (1953)
- 79) R. KUHN und H. FISCHER, Chem.Ber. 92, 1849 (1959)
- 80) F. BOHLMANN und K. KIESLICH, Chem.Ber. 87, 1363 (1954)
- 81) F. BOHLMANN und K. KIESLICH, Chem.Ber. 88, 1211 (1955)
- 82) C. WISSMANN, unveröffentlichte Ergebnisse
- 83) H. REIMLINGER und R. PAULISSEN, Tetrahedron Letters 1970, 3143
- 84) S. KAJIGAESHI, N. KURODA, G. MATSUMOTO, E. WADA und A. NAGASHIMA, Tetrahedron Letters 1971, 4887
- 85) H.J. BESTMANN, Angew.Chem. 89, 361 (1977)
- 86) K. RATTS und R. PARTOS, J.Am.Chem.Soc. 91, 6112 (1969)
- 87) H.J. BESTMANN und G. SCHMID, Tetrahedron Letters 1975, 4025
- 88) O. SIMAMURA, Bull.Chem.Soc.Japan 16, 210 (1941)
- 89) G. KARICH und J.C. JOCHIMS, Chem.Ber. 110, 2680 (1977)
- 90) W. CHODKIEWICZ, Ann.Chim. et Phys., Sér.13, Paris 2, 819 (1957)
- 91) P. CADIOT und W. CHODKIEWICZ in "Chemistry of Acetylenes", ed. H.G. VIEHE, New York 1969, S. 609

- 92) W. ZIEGENBEIN, Äthinylierung und Alkinylierung, Weinheim 1963 a) S. 48, 85
- 93) W. ZIEGENBEIN in "Chemistry of Acetylenes", ed. H.G. VIEHE, New York 1969, S. 225 ff
- 94) H.F. EBEL und A. LÜTTRINGHAUS in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, ed. E. MÜLLER, Band 13/1, Stuttgart 1970⁴, S. 605 ff
- 95) H. BAUER, FU Berlin (1980)
- 96) a) J. WOLINSKI, Roczniki Chem. 29, 23 (1955)
b) ibid. 31, 1189 (1957) c) W. JASIOBEDSKI, Roczniki Chem. 33, 321 (1959) d) ibid. 33, 337 (1959)
e) ibid. 36, 455 (1962) f) W. JASIOBEDSKI und W. WAWIERNIA, Roczniki Chem. 45, 751 (1971)
g) W. JASIOBEDSKI, E. KUBIK und G. SMOLKA, Roczniki Chem. 48, 167 (1974)
- 97) J. RAUSS-GODINEAU, W. CHODKIEWICZ und P. CADIOT, Bull.Soc.Chim.France 1966, 2885
- 98) H. FISCHER und H. FISCHER, Chem.Ber. 100, 755 (1967)
- 99) D. HAAS, Diplomarbeit FU Berlin (1981)
- 100) K. BRAND und D. KRÜCKE-AMELUNG, Chem.Ber. 72, 1036 (1939)
- 101) E. BERGMANN, W. HOFFMANN und D. WINTER, Chem.Ber. 66, 46 (1933)
- 102) F. SALKIND und A. KRUGLOW, Chem.Ber. 61, 2306 (1928)
- 103) R. KUHN und K. KRAUCH, Chem.Ber. 88, 309 (1955)
- 104) H. STEPHEN, J.Chem.Soc. 127, 1874 (1925), ibid. 1930, 2786
- 105) J.W. WILLIAMS, Organic Synthesis, Coll.Vol. III, 626 (1955)

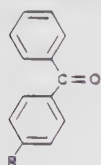
- 106) W. MÜNCH, private Mitteilung
- 107) D. VORLÄNDER und C. SIEBERT, Chem.Ber. 39,
1024 (1906)
- 108) M. SCHLOSSER in "Neuere Methoden der präparativen
organischen Chemie", Vol. 5, ed. W. FOERST,
Weinheim 1967, S. 269
- 109) E. KLOSTER-JENSEN und J. WIRZ, Helv.Chim.Acta 58,
162 (1975)
- 110) H.D. HARTZLER, J.Am.Chem.Soc. 88, 3155 (1966)
- 111) B. HEINRICH und A. ROEDIG, Angew.Chem. 80,
367 (1968)
- 112) B. HAGENBRUCH, K. HESSE, S. HÜNIG und G. KLUG,
Lieb.Ann. 1981, 256
- 113) a) S.K. KOSTER und R. WEST, J.Chem.Soc.Chem.Comm.
1971, 1380; J.Org.Chem. 40, 2300 (1975)
b) L. HAGELEE, R. WEST, J. CALABRESE und
J. NORMANT, J.Am.Chem.Soc. 101, 4888 (1979)
- 114) F.P. VAN REMOORTERE und F.P. BOER, Angew.Chem. 81,
567 (1969); J.Am.Chem.Soc. 92, 3355 (1970)
- 115) Z. BERKOVITCH-YELLIN, M. LAHAV und L. LEISEROWITZ,
J.Am.Chem.Soc. 96, 918 (1974)
- 116) P. BLICKLE und H. HOPF, Tetrahedron Letters 1978,
449
- 117) R.O. UHLER, H. SHECHTER und G.V.D. THIERS,
J.Am.Chem.Soc. 84, 3397 (1962)
- 118) D. REWICKI, Chem.Ber. 99, 392 (1966)
- 119) J.C. WOOD, R.M. ELOFSON und D.M. SAUNDERS,
Anal.Chem. 30, 1339 (1958)
- 120) W. OTTING, Chem.Ber. 87, 611 (1954)

- 121) F.A. MILLER und I. MATSUBARA, Spectrochim.Acta 22, 173 (1966)
- 122) J. OVEREND in "Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure", ed. M. DAVIES, New York 1963, S. 345 ff
- 123) H. GÜNZLER und H. BÖCK, IR-Spektroskopie, Weinheim 1975
- 124) G. KORTÜM und G. DREESEN, Chem.Ber. 84, 182 (1951)
- 125) R. KUHN, H. FISCHER und H. FISCHER, Chem.Ber. 97, 1760 (1964)
- 126) R. KUHN und H. FISCHER, Chem.Ber. 93, 2285 (1960)
- 127) Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra, Philadelphia 1976
- 128) E. BREITMAIER, G. HAAS und W. VOELTER, Atlas of C-13 NMR Data, Vol. 1, London 1979
- 129) K. MACKENZIE in "The Chemistry of Alkenes", ed. S. PATAI, London 1964, S. 387; K. MACKENZIE in "The Chemistry of Alkenes", Vol. 2, ed. J. ZABICKY, London 1970, S. 115
- 130) R.B. CUNDALL, Progr.React.Kinetics 2, 165 (1964)
- 131) H.-O. KALINOWSKI und H. KESSLER, Top. Stereochem. 7, 295 (1973)
- 132) S.W. BENSON, Thermochemical Kinetics, New York 1976², S. 104-108
- 133) A.G. DAVIES, J. KENYON, B.J. LYONS und T.A. ROHAN, J.Chem.Soc. 1954, 3475
- 134) G. KOHNSTAMM, J.Chem.Soc. 1960, 2073
- 135) R.G. JONES und H. GILMAN, Org.React. 6, 353 (1951)
- 136) U. SCHÖLLKOPF in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, ed. E. MÜLLER, Band 13/1, Stuttgart 1970⁴, S. 23

- 137) J.B. ARMITAGE, E.R. JONES und M.C. WHITING,
J.Chem.Soc. 1951, 44
- 138) K.K. GEORGIEFF und J. RICHARD, Can.J.Chem. 36,
1280 (1958)
- 139) W. REPPE, Lieb.Ann. 596, 79 (1955)
- 140) R. KUHN und G. PLATZER, Chem.Ber. 73, 1410 (1940)

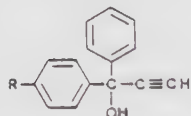
10. Formeltabelle

Benzophenone



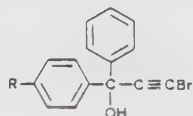
- 1a $R = \text{OCH}_3$
1b $R = \text{NO}_2$
1c $R = \text{CH}_3$
1d $R = \text{F}$

Diarylpropinole



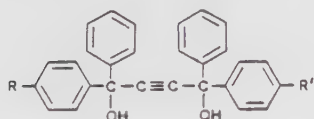
- 2a $R = \text{OCH}_3$
2b $R = \text{NO}_2$
2c $R = \text{CH}_3$
2d $R = \text{F}$

Diarylpropinolbromide

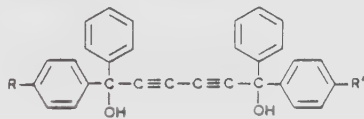


- 3a $R = \text{NO}_2$
3b $R = \text{F}$

Tetraarylbutindiole

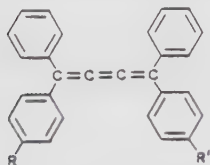


Tetraarylhexadiindiole



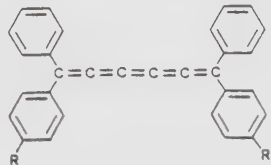
- 5a $R = R' = \text{OCH}_3$
5b $R = R' = \text{NO}_2$
5c $R = R' = \text{CH}_3$
5d $R = \text{OCH}_3, R' = \text{NO}_2$
5e $R = \text{CH}_3, R' = \text{F}$

Tetraarylbutatriene



- 6a $R = R' = \text{OCH}_3$
6b $R = R' = \text{NO}_2$
6c $R = \text{OCH}_3, R' = \text{NO}_2$

Tetraarylhexapentaene



- 7a $R = R' = \text{OCH}_3$
7b $R = R' = \text{NO}_2$
7c $R = R' = \text{CH}_3$
7d $R = \text{OCH}_3, R' = \text{NO}_2$
7e $R = \text{CH}_3, R' = \text{F}$

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Rewicki angefertigt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung und Förderung ihrer Durchführung danke ich Herrn Prof. Dr. D. Rewicki.

Herrn Dr. H. Bauer danke ich für die Überlassung der Programme DNMRZ und ITERAT.

Besonders herzlich danke ich Herrn Dr. H. Nies für die Hilfe bei der Benutzung der Programme und für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Allen nicht namentlich genannten Angehörigen des Fachbereichs Chemie, die durch ihre Arbeit zur Vollendung dieser Dissertation beigetragen haben, sei ebenfalls herzlich gedankt.

Lebenslauf

Geburt 15.03.1948 in Berlin

Schulzeit 1954 - 1960 Grundschule in Berlin-Zehlendorf
1960 - 1967 Arndt-Gymnasium in Berlin-Dahlem
Abitur Februar 1967

Studium Ab 1967 Chemiestudium an der Freien Universität Berlin
Nebenfach: Biochemie
Vordiplom Oktober 1970
Mündliche Diplomprüfung November 1975
01.1976 - 08.1976 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Thema: "Synthese von arylsubstituierten Butatrienen und Hexapentaenen"
Ab 1976 Anfertigung der vorliegenden Dissertation

Berufsweg 10.1976 - 09.1981 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin
Lehrtätigkeit: Seminar und Praktikum "Chemie für Mediziner" und "Organische Chemie für Biologen"
04.1978 - 04.1981 freier Mitarbeiter (Redakteur) beim Bibliographischen Institut Mannheim
Seit Juni 1983 Dozent an der Volkshochschule Berlin-Steglitz

